Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 37, 1. 2026. (59-82)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Effect of Solidification Rate on Mechanical and Corrosion Behavior of Zn-xAl Biodegradable Alloys

Research Article

Zeynab Ahmadi[1] ,Reza Taghiabadi[2], Morteza Saghafi Yazdi[3]

DOI: 10.22067/jmme.2025.93286.1207

1- Introduction

Zn–Al biodegradable alloys exhibit good compatibility with surrounding artery tissues where despite the presence of acute and chronic inflammatory signals, the histology evidences fail to discover necrotic tissue in the samples examined. Due to conflicting reports regarding the toxicity and negative effects of Al on the nervous system and its impact on the occurrence of Alzheimer's disease, dilute Zn-Al alloys (containing less than 4 wt. % Al) have gained the attention of biomedical industries. However, to meet the required mechanical properties of biomedical components, it is necessary to enhance their mechanical properties through alloying with non-toxic elements and/or post-processing techniques. In the present study, an attempt was made for the first time to improve the mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable Zn-(0.5-4) Al alloys via increasing the solidification cooling rate (SCR) or “chill modification”. Chill modification is a cost-effective approach that is known to be potentially applicable in an industrial scale. This method does not require special equipment, does not introduce impurities into the melt, exhibits lower limitations regarding the sample size and geometry, and affects almost the entire alloy microstructure. Increasing the SCR can also decrease the grain size, reduce the secondary dendritic arm spacing (SDAS), refine second-phases/micropores, and reduce the elemental segregations. Therefore, it thought to be capable of substantial enhancing the properties of Zn-(0.5-4) Al alloys.

2- Materials and Methods

The experimental Zn–Al alloys were made in a resistance furnace using an SiC crucible. Pure Zn ingots were charged and melted under the protection of $ZnCl_2$-based covering flux. After adding the appropriate amounts of pure Al (99.9 wt.%) the melt was alternatively stirred. Following the removal of the surface dross, molten Zn-(0.5-4) Al alloys were solidified at two different SCRs of 4.1 °C/s and 14.7 °C/s. To investigate the tensile properties, the tensile samples were prepared from the castings using a CNC milling machine. Then, the samples were tested with a Zwick/Roell Z100 uniaxial tensile machine at room temperature with a load cell of 10 kN. The tensile properties were measured at a strain rate of 0.5 mm/min. The sample's microhardness was also measured under an indentation load of 500 g and a dwell time of 15 seconds according to the ASTM E-92 standard. Surface preparation of the metallography samples was performed using SiC paper followed by diamond paste polishing (1 µm). Then, etching was performed in 3 ml HNO_3 + 97 ml Ethanol solution for 3 s at room temperature. Microstructural examination was also performed using an Olympus Optica optical microscope (OM), a VEGA TESCAN-LMU scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), and X-ray diffraction (XRD). XRD was performed using a Philips Expert Pro diffractometer with a voltage of 45 kV and a copper anode under Cu-Kα radiation with a wavelength of $\lambda = 1.56\ \dot{A}$ and in the range of $2\theta = 20°\text{-}80°$. Corrosion testing was performed using the Tafel polarization method in simulated body fluid as the electrolyte. To measure the corrosion potential, an open circuit potential test was performed for 10 min and a potential range of -1 to 2 V and a scan rate of 2 mV/s were applied to extract Tafel diagrams on the samples.

3- Results and Discussion

The effect of SCR (4.1 and 14.7 °C/s) on the microstructure of Zn-xAl alloys is shown in Fig. 1. As seen, for a given Al content, increasing the SCR refines the phases and promotes their more uniform distribution within the matrix. At the SCR of 14.7 °C/s, the secondary dendrite arm spacing (SDAS) is about 22.4±9.4 µm, which is about 75% lower than that of the sample containing the same Al content solidified at SCR of 4.1 °C/s (i.e., 86.7±18.2 µm). Increasing Al content from 0.5 to 4 wt. % also increased the eutectoid regions fraction from 3.7±2.2% in Zn-0.5Al alloy to about 63.7±2.8% in the Zn-

* Manuscript received May 02, 2025, Revised August 17, 2025, Accepted November 12, 2025.

[1] M.Sc. Graduate, Department of Materials Science, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran.

[2] Corresponding author: Associate Prof, Department of Materials Science, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran, **Email**: taghiabadi@ikiu.ac.ir.

[3] Associate Prof., Department of Materials Science, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran.

4Al alloy, which is relatively lower compared to the same values in samples solidified at 4.1 °C/s.

The variation of tensile properties and hardness of Zn-xAl alloys at the different SCRs is shown in Fig. 2. As seen, at 0.5, 1, 2, and 4 wt. % Al, increasing the SCR from 4.1 to 14.7 °C/s increases the tensile strength by 10, 12, 15, and 20%, respectively. Zn-2Al alloy provides the benchmark mechanical properties of biomedical applications. Considering the possible toxic effects of Al, this can be considered an important achievement in biodegradable Zn-Al alloys. This improvement can be explained by the fine distribution of microstructural constituents, reduced SDAS (reduced size of interdendritic phases), reduced grain size, reduced fraction of porosity, and improved solid solution strengthening.

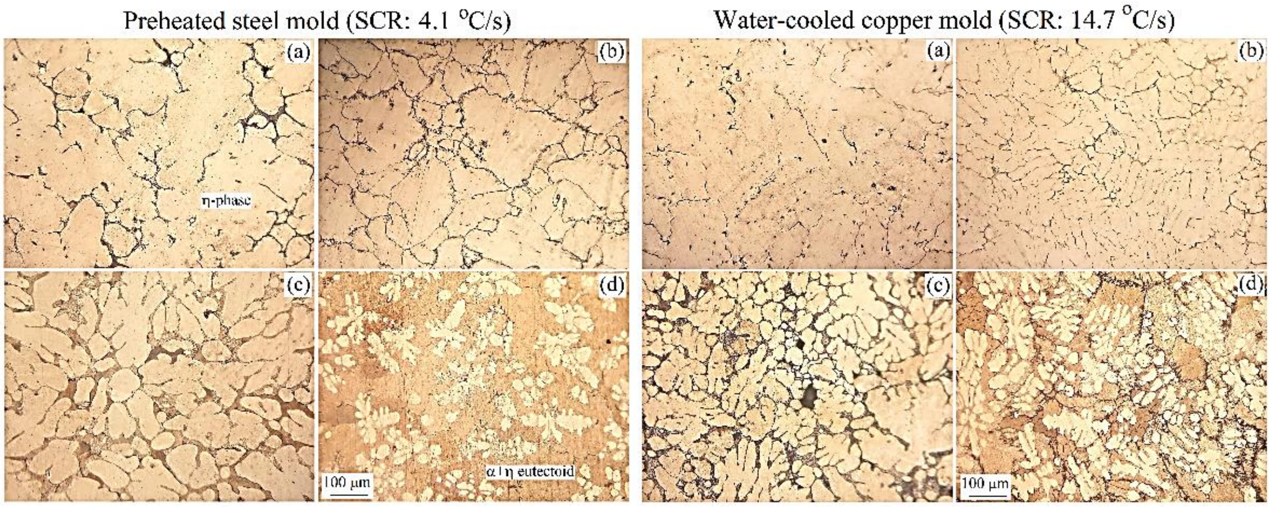


Fig. 1 OM microstructures of Zn-Al alloys containing different Al content (a) 0.5 wt. %, (b) 1 wt. %, (c) 2 wt. % and (d) 4 wt. % (at two different SCRs of 4.1 and 14.7 °C/s).

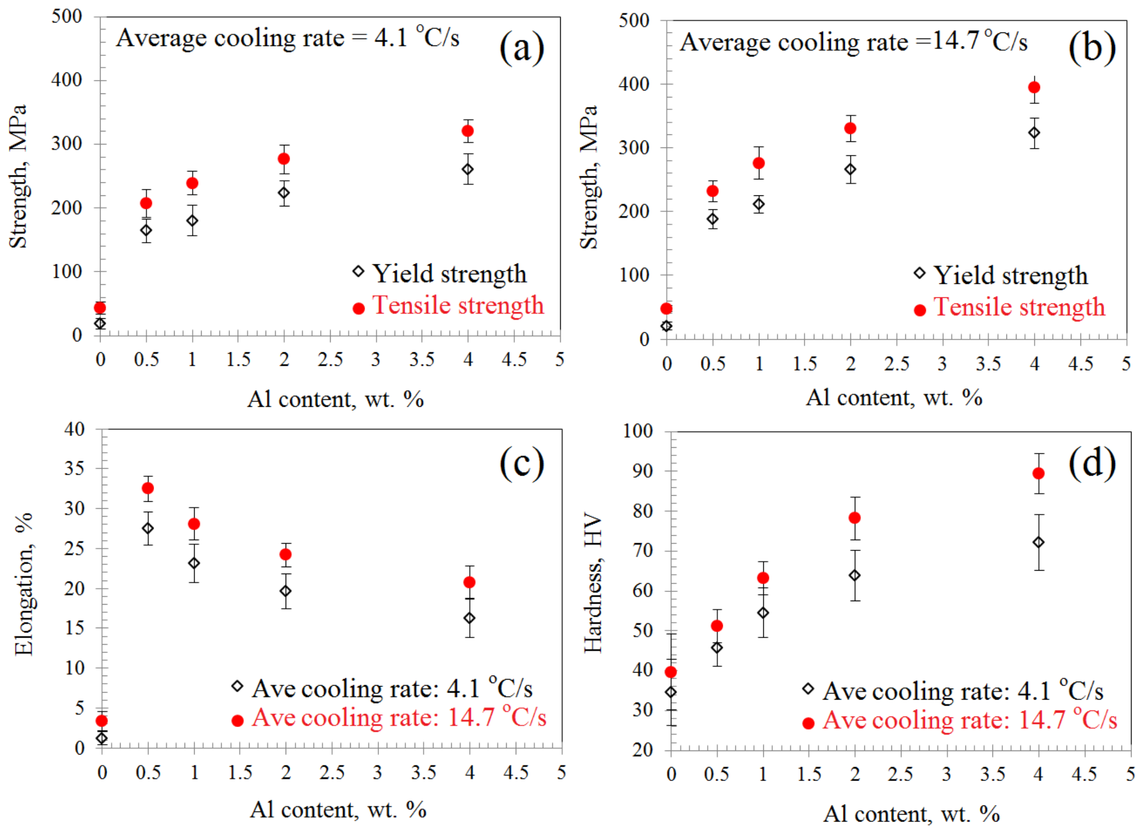


Fig. 2: Effect of Al content and SCR on (a) yield strength, (b) tensile strength, (c) percent elongation, and (d) microhardness of Zn-xAl alloys.

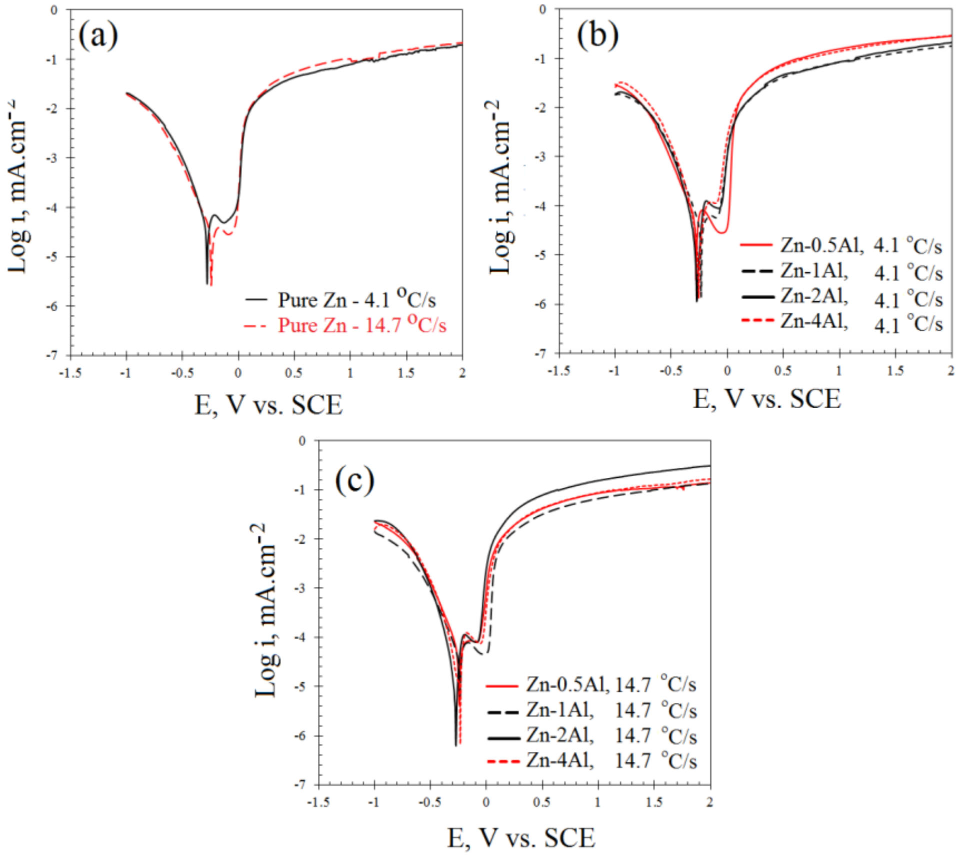


Fig. 3 Tafel polarization curves (a) pure Zn, (b) and (c) Zn-xAl alloys solidified at SCRs of 4.1 and 14.7 °C/s, respectively.

Considering the Tafel polarization curves (Fig. 3), at the SCR of 14.7 °C/s, the Zn-2Al and Zn-1Al samples with corrosion currents of 4.514×10^{-6} A/cm^2 and 3.773×10^{-6} A/cm^2, respectively, have the highest and lowest corrosion resistance, respectively. Also, at the SCR of 4.1 °C/s, Zn-2Al alloy with corrosion current of 5.661×10^{-6} A/cm^2 and Zn-0.5Al alloy with corrosion current of 3.512×10^{-5} A/cm^2 have the highest and lowest corrosion resistance, respectively. The corrosion potential of the samples is almost the same.

4- Conclusion

Increasing the SCR from 4.1 to 14.7 °C/s decreased the grain size and SDAS and promoted fine distribution of micro-constituents within the matrix. This improved the mechanical properties, where the tensile strength of 0.5, 1, 2, and 4 wt. % Al containing samples increased by about 10, 12, 15, and 20%, respectively. At the SCR of 14.7°C/s Zn-2Al alloy fulfilled the benchmark mechanical properties for biomedical applications and showed the highest corrosion resistance (corrosion current 4.514×10^{-6} A/cm^2).

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۷، ۱، ۱۴۰۵. (۵۹-۸۲)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

تأثیر سرعت انجماد بر خواص مکانیکی و خوردگی آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر Zn-xAl*

مقاله پژوهشی

زینب احمدی[۱] رضا تقی آبادی[۲] مرتضی ثقفی یزدی[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2025.93286.1207

چکیده *در تحقیق حاضر، تأثیر سرعت انجماد (۴/۱ و ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) بر ریزساختار، خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر Zn-Al حاوی ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی آلومینیم بررسی شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، افزودن آلومینیم به روی خالص موجب توسعه ریزساختار متشکل از دندریت‌های غنی از روی (فاز η) و ساختار یوتکتوئید متشکل از فاز غنی از آلومینیم (α) و فاز غنی از روی η در نواحی بین دندریتی می‌شود. در سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه آلیاژ Zn-4Al با استحکام کششی ۳۲۱ مگاپاسکال و ازدیاد طول ۱۶/۲ درصد خواص مکانیکی معیار برای کاربردهای زیست پزشکی را محقق می‌کند اما با افزایش سرعت انجماد و بهبود خواص مکانیکی، آلیاژ Zn-2Al با استحکام کششی و درصد ازدیاد طول به ترتیب ۳۳۰ مگاپاسکال و ۲۴ درصد نیز قادر به تامین خواص مکانیکی معیار آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر است. بر اساس نتایج آزمایش پلاریزاسیون تافل، در هر دو سرعت انجماد، افزودن آلومینیم تا ۱ درصد وزنی موجب افزایش جریان و نرخ خوردگی روی خالص می‌شود. افزودن حدود ۲ درصد وزنی آلومینیم تأثیری مثبت بر مقاومت به خوردگی دارد (چگالی جریان $4/514 \times 10^{-6}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع) اما افزایش بیشتر غلظت آلومینیم (تا ۴ درصد وزنی) مجددا نرخ خوردگی را افزایش می‌دهد. کمترین نرخ خوردگی در آلیاژ Zn-2Al منجمد شده تحت سرعت ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه مشاهده شد.*

واژه‌های کلیدی زیست تخریب‌پذیر، آلیاژ Zn-Al، سرعت انجماد، خواص مکانیکی، رفتار خوردگی.

Effect of Solidification Rate on Mechanical and Corrosion Behavior of Zn-xAl Biodegradable Alloys

Zeynab Ahmadi Reza Taghiabadi Morteza Saghafi Yazdi

Abstract *The effect of solidification cooling rate (4.1 and 14.7 °C/s) was studied on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of biodegradable Zn-Al alloys containing 0.5, 1, 2 and 4 wt. % Al. According to the results, the addition of Al developed a microstructure comprising of Zn-rich dendrites (η-phase) and Al-rich α-phase and η-phase eutectoid in interdendritic regions. At the solidification rate of 4.1 °C/s, the Zn-4Al alloy with a tensile strength of 321 MPa and an elongation of 16.2 % fulfilled the benchmark mechanical properties of biomedical implants. Increasing the solidification cooling rate enhanced the mechanical properties where the Zn-2Al alloy with a tensile strength and elongation of 330 MPa and 24 %, respectively, fulfilled the benchmark mechanical properties of biodegradable alloys. According to the Tafel polarization tests, irrespective the cooling rate, the addition of 1 wt. % Al increased the corrosion rate/corrosion current of pure Zn. The addition of ~2 wt. % Al improved the corrosion resistance (corrosion current density of 4.514×10^{-6} A/cm^2), but its further increase to ~4 wt. % increased the corrosion rate again. The lowest corrosion rate was observed in the Zn-2Al alloy solidified at a cooling rate of 14.7 °C/s.*

Keywords Biodegradable, Zn-Al alloy, Solidification cooling rate, Mechanical properties, Corrosion behavior.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۲/۱۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۸/۲۱ می‌باشد.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

Email: taghiabadi@ikiu.ac.ir

(۳) دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

مقدمه

مواد فلزی زیست تخریب‌پذیر، برای کمک به ترمیم بافت‌ها یا عملکرد ارگان‌های بدن به صورت قطعات کاشتنی، استنت و یا غیره استفاده شده و پس از انجام وظیفه به صورت ایمن در داخل بدن جذب می‌شوند. ماده زیست تخریب‌پذیر باید دارای نرخ تخریب خوب و مناسبی باشد تا در مدت زمان پیش‌بینی شده جذب شده و محصولات حاصل از خوردگی آن از بدن دفع شود [1,2].

در سال‌های اخیر، سه دسته از فلزات زیست تخریب‌پذیر به طور گسترده مورد بررسی و استفاده قرار گرفته‌اند شامل فلزات زیست تخریب‌پذیر پایه منیزیم، پایه آهن و پایه روی. در میان این آلیاژها، مواد بر پایه منیزیم بیشترین آزمایش‌های بالینی را پشت سر گذاشته‌اند. با این حال، در کنار خواص مکانیکی ناکافی برخی آلیاژهای منیزیم، بسیاری از آلیاژهای منیزیم به ندرت دچار خوردگی یکنواخت می‌شوند و ممکن است میزان تخریبشان در یک محیط فیزیولوژیکی با دوره بهبود بافت استخوان مطابقت نداشته باشد. همچنین تخریب فلزات و آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر پایه آهن در داخل بدن آهسته‌تر انجام می‌شود و این آلیاژها بعضاً خصوصیات مکانیکی مناسبی ندارند [3].

روی، یکی از عناصر ضروری برای بدن انسان است. کمبود روی در بدن، سبب اختلال در سنتز DNA و متابولیسم پروتئین می‌شود و اثرات منفی بر رشد استخوان دارد [4]. فلزات زیست تخریب‌پذیر پایه روی به دلیل نرخ تخریب متوسط (بین منیزیم و آهن) کلاس جدیدی از فلزات زیست تخریب‌پذیر هستند که اخیراً به عنوان دسته‌ای بالقوه از مواد برای ساخت کاشتنی‌ها و استنت‌های عروقی قابل جذب، مورد توجه پزشکان قرار گرفته‌اند [3]. بر اساس نتایج حاصل از پژوهش‌های طولانی مدت درون‌تنی، سیم‌های تهیه شده از روی خالص مورد استفاده در آئورت موش‌های صحرایی تا حدود ۲۰ ماه پس از کاشت هیچ سمیّت موضعی ایجاد نمی‌کنند [5]. نتایج یک تحقیق دیگر حاکی از آن است که استنت‌های تهیه شده از روی خالص پس از ۱۲ ماه نصب در آئورت شکمی خرگوش، التهاب قابل توجهی ایجاد نکرده و ضمن بازسازی شریان به فرایند بهبود کمک می‌کنند [6]. بنابراین به نظر می‌رسد که روی خالص گزینه مناسبی برای استفاده در محیط بدن است. با این حال، این فلز نرم و شکننده است و خواص مکانیکی آن برای تولید کاشتنی‌ها مناسب نیست لذا برای ارتقای این خواص معمولاً از روش‌های مختلف نظیر آلیاژسازی و انجام عملیات تکمیلی بعدی استفاده می‌شود.

آلومینیم یکی از عناصر آلیاژی مورد استفاده در تولید آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر پایه روی است و سیستم آلیاژی Zn-Al گزینه‌ای امیدوارکننده برای توسعه آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر با خواص جامع مطرح شده است [7]. علت این امر سیالیت و قابلیت ریخته‌گری بسیار خوب این آلیاژها، هزینه تولید کم، خواص تریبولوژیکی مناسب، مقاومت به خوردگی خوب و نسبت استحکام به وزن قابل توجه است [8]. با این وجود، به دلیل گزارش‌های ضد و نقیض در خصوص سمی بودن و اثرات منفی حضور آلومینیم روی سیستم عصبی و تأثیر در بروز بیماری آلزایمر [9,10]، مقدار این عنصر در آلیاژهای زیست‌تخریب‌پذیر پایه روی محدود در نظر گرفته می‌شود. بر این اساس غالباً آلیاژهای رقیق Zn-Al (حاوی کمتر از ۴ درصد وزنی آلومینیم) مورد توجه صنایع زیست‌پزشکی قرار گرفته‌اند و سعی می‌شود با انجام عملیات تکمیلی مناسب، خواص مکانیکی آلیاژ به حد مناسب برای کاربردهای زیست پزشکی رسانده شود.

دمیرتاش (Demirtas) و همکاران [11] افزایش حدوداً ۱۰۰۰ درصدی ازدیاد طول آلیاژ Zn-0.3Al را از طریق فرایند پرس در کانال‌های زاویه‌دار همسان (ECAP) در دمای اتاق گزارش کرده‌اند. بوون (Bowen) و همکاران [12] نیز تأثیر فرایند نورد گرم را بر آلیاژهای Zn-xAl (حاوی ۱ و ۳/۵ درصد وزنی) بررسی کردند و به ترتیب مقادیر استحکام کششی و درصد ازدیاد طول بیش از ۳۰۸ مگاپاسکال و ۳۱ درصد را برای آلیاژهای Zn-3Al و Zn-5Al به دست آوردند. یکی از دیگر روش‌های بهسازی ساختار آلیاژهای مهندسی، بهسازی تبریدی است که در آن تلاش می‌شود با افزایش سرعت سرد شدن مذاب هنگام انجماد (به عنوان مثال بهره‌گیری از قالب‌های فلزی آبگرد با قدرت خنک‌کنندگی زیاد)، خواص آلیاژ ارتقا یابد [13]. این روش بر خلاف فرایندهای تکمیلی رایج مانند فرآوری ترمومکانیکی، فرایندهای تغییر شکل پلاستیک شدید، فرایندهای مبتنی بر فرآوری مذاب و... نیازمند تجهیزات خاصی نیست، با هزینه به مراتب کمتر قابل اجرا است و تأثیر آن به طور تقریباً یکنواخت (به ویژه در قطعات با ابعاد کم مانند قطعات مورد استفاده در کاربردهای پزشکی) کل قطعه را در بر می‌گیرد.

تأثیر بهسازی تبریدی روی ریزساختار و خواص آلیاژهای

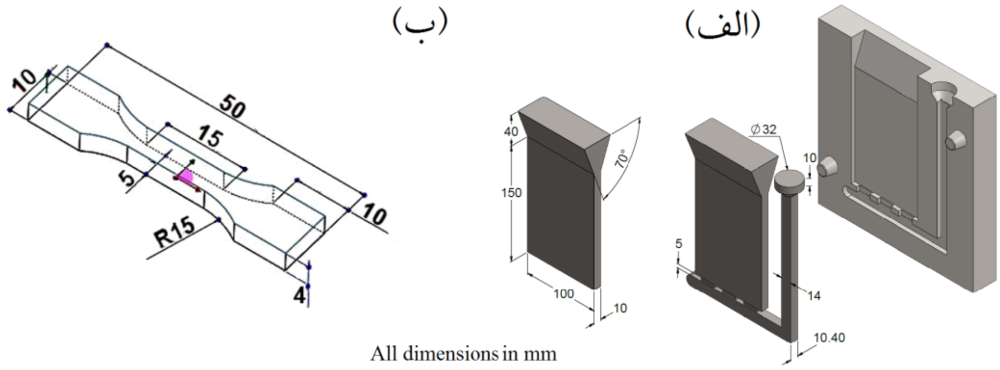
زیست تخریب‌پذیر پایه روی توسط محققان مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. اکبری و همکاران در تحقیقات خود روی تأثیر سرعت انجماد بر ریزساختار و خواص تریبولوژیکی آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر Zn-Si نشان دادند که افزایش سرعت انجماد از حدود ۲ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه موجب بهسازی ساختار و کاهش ۵۰ درصدی کسر تخلخل‌ها و در نتیجه افزایش ۳۶ درصدی سختی زمینه آلیاژ و بهبود خواص تریبولوژیکی آلیاژ می‌شود [14]. ویدا (Vida) و همکاران با افزایش سرعت انجماد و توسعه ساختار ظریف، مقاومت به خوردگی آلیاژ زیست تخریب‌پذیر Zn-1Mg(0.5Mn) را ارتقا دادند [15]. ایشان در تحقیقی دیگر تأثیر سرعت انجماد بر خواص مکانیکی آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر Zn-2.2Mg را بررسی کردند و گزارش دادند که با کاهش سرعت انجماد از ۱۳/۸ به ۳/۹ کلوین بر ثانیه استحکام کششی آلیاژ از ۲۱۷ به ۱۹۴ مگاپاسکال و کرنش شکست آن از ۴/۹ به ۳/۱ درصد کاهش می‌یابد [16]. شی (Shi) و همکاران نشان دادند که افزایش ۸ برابری سرعت انجماد موجب کاهش ۷۰ درصدی ابعاد ترکیبات بلوکی شکل $FeZn_{13}$، حذف کامل رسوبات صفحه‌ای شکل $FeZn_{13}$ و بهبود خواص آلیاژ زیست تخریب‌پذیر Zn-0.3Fe می‌شود [17]. یانگ (Yang) و همکاران در تحقیقی دیگر تأثیر مثبت افزایش سرعت انجماد را بر ریزساختار آلیاژ پایه روی TA15 بررسی کردند و نشان دادند که با افزایش سرعت انجماد از ۰/۵ تا ۴ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه اندازه متوسط ذرات بین فلزی $CaZn_{13}$ از ۸۶/۵ میکرومتر تا حدود ۳۸ میکرومتر کاهش می‌یابد [18].

بررسی‌های نویسندگان حاکی از آن است که تا کنون تأثیر افزایش سرعت انجماد بر ریزساختار و خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر Zn-Al بررسی نشده است. بر این اساس و با توجه به نتایج مثبت حاصل از تحقیقات گذشته، در تحقیق حاضر تلاش شده است برای نخستین بار خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر Zn-Al حاوی مقادیر مختلف آلومینیم (۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی) از طریق بهسازی تبریدی ریزساختار (انجماد در قالب مسی آبگرد) ارتقا داده شود.

مواد و روش انجام آزمایش

آلیاژهای پایه روی حاوی مقادیر مختلف آلومینیم (۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی) با استفاده از روی خالص (با خلوص ۹۹/۹۴ درصد وزنی) تولیدی شرکت ذوب روی آسیا و آلومینیم خالص رده هادی الکتریسیته (با خلوص ۹۹/۹۵ درصد وزنی) تهیه شدند. فرایند ذوب شمش روی خالص در یک کوره الکتریکی مقاومتی (AZAR VM2L-1200) و با استفاده از یک بوته SiC انجام شد. پس از تهیه مذاب و کسب دمای مناسب برای آلیاژسازی (حدود ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد)، ابتدا روباره شکل گرفته روی سطح مذاب حذف شد و سپس قطعات کوچک آلومینیم خالص پیش‌گرم شده تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش فروبری وارد مذاب روی خالص شدند. در ادامه، مذاب به دست آمده توسط یک میله فولادی پوشش داده شده توسط ملات دیرگداز هم زده شد و قسمتی از آن در یک قالب فولادی پیش‌گرم شده تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد (با سرعت انجماد متوسط ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) و بخش دیگر آن در یک قالب مسی آبگرد (با سرعت انجماد متوسط ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) ریخته‌گری شد. تصویر نمادین قالب مورد استفاده در شکل (۱ـ الف) و آنالیز شیمیایی نمونه‌های تهیه شده در جدول (۱) ارائه شده است.

برای بررسی خواص کششی، نمونه‌های کشش با هندسه و ابعاد ارائه شده در شکل (۱ـ ب) [19] با استفاده از یک دستگاه فرز CNC از قطعات ریخته‌گری شده تهیه شدند. عملیات کشش با استفاده از یک دستگاه کشش تک‌محور مدل Zwick/Roell Z100 در دمای محیط با لودسل ۱۰ کیلو نیوتن و سرعت جابه‌جایی فک ۰/۵ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. برای بررسی خواص کششی آلیاژ در حالت‌های مختلف، حداقل سه نمونه کشش تهیه شد و میانگین داده‌های آزمایش کشش به دست آمده از این نمونه‌ها به عنوان خواص نهایی ثبت شد. عملیات سختی‌سنجی با استفاده از یک دستگاه میکروسختی‌سنج ویکرز KOOPA مدل UV1 در دمای اتاق و طبق استاندارد ASTEM E-92 انجام شد. سختی هر نمونه با نیروی ۵۰۰ گرم و زمان ساکن شدن ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. میانگین سختی حاصل هشت آزمایش مختلف روی سطح مقطع نمونه‌ها، به عنوان سختی نهایی ثبت شد. همچنین سختی فازهای ساختاری در نیروی اعمالی ۲۰ گرم و زمان ۱۵ ثانیه انجام شد.



شکل ۱ تصاویر نمادین نشان دهنده هندسه و ابعاد: (الف) قالب ریخته‌گری مورد استفاده در تحقیق حاضر و (ب) نمونه آزمایش کشش [19]

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژهای روی ـ آلومینیم مورد استفاده در تحقیق حاضر، درصد وزنی

کد آلیاژ	روی	آلومینیم	آهن	سرب	قلع	مس	سایر
روی خالص	۹۹/۹۴	--	۰/۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	۰/۰۱>
Zn-0.5Al	۹۹/۴۶	۰/۴۹	۰/۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۱>
Zn-1Al	۹۸/۹۱	۱/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۱>
Zn-2Al	۹۷/۸۸	۲/۰۷	۰/۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۱>
Zn-4Al	۹۵/۸۲	۴/۱۳	۰/۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۱>

برای انجام بررسی‌های ساختاری، عملیات آماده‌سازی سطح نمونه‌ها توسط سنباده‌های کاربید سیلیسیم (P۴۰۰ تا P۳۰۰۰) و خمیر الماس (۱ میکرومتر) انجام شد. پس از آماده شدن سطوح، عملیات حکاکی در محلول نایتال ۳ درصد (۳ میلی لیتر اسید نیتریک و ۹۷ میلی لیتر اتانول) به مدت ۳ ثانیه در دمای اتاق انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ نوری مدل Olympus Optica و یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA TESCAN-LMU مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام شد. همچنین برای بررسی نوع فازهای موجود در ساختار، آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از یک دستگاه پراش‌سنج مدل Philips Expert Pro با ولتاژ ۴۵ کیلو ولت و آند مسی، تحت پرتو Cu-Kα با طول موج λ=۱/۵۶ آنگستروم و در محدوده ۱۰°-۸۰= 2θ انجام شد. آنالیز تصویری ریزساختار نمونه‌ها با بهره‌گیری از نرم‌افزار Image J انجام شد. همچنین اندازه مؤثر دانه‌ها (d_{eff}) توسط معادله (۱) تعیین گردید [20]:

$$d_{eff.} = f_{Col.} \times d_{Col.} + f_{Eq.} \times d_{Eq.} \quad (1)$$

در این رابطه $f_{Col.}$ و $f_{Eq.}$ به ترتیب کسر حجمی دانه‌های با مورفولوژی ستونی و هم‌محور و $d_{Col.}$ و $d_{Eq.}$ به ترتیب اندازه دانه‌های ستونی ((طول دانه ستونی + قطر دانه ستونی)×۰/۵) و هم‌محور است.

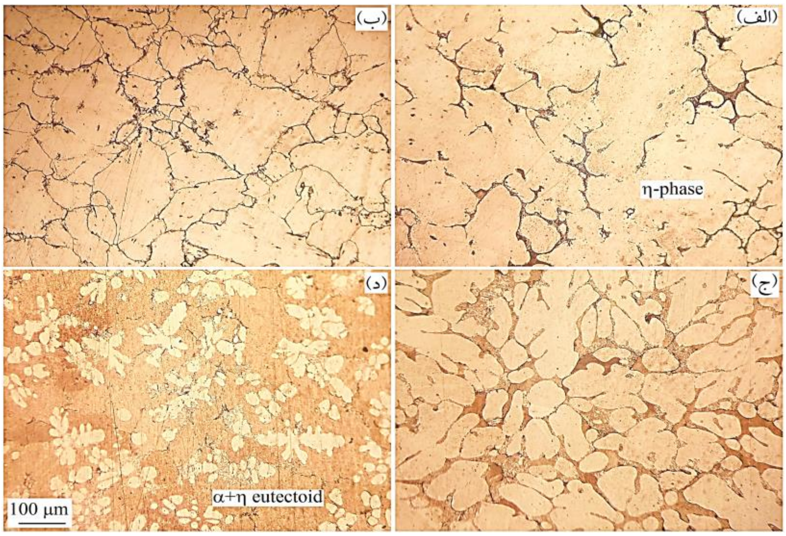
برای انجام آزمایش خوردگی به روش پلاریزاسیون تافل از دستگاه پتاسیواستات ـ گالوانواستات مدل ورتکس شرکت Ivium مجهز به سه الکترود استفاده شد که در آن الکترود کالومل، الکترود مرجع بود. همچنین الکترود پلاتین به عنوان الکترود شمارنده و نمونه مورد آزمایش به عنوان الکترود کارگر در نظر گرفته شد و آزمایش‌ها در مایع بدن شبیه‌سازی شده به عنوان الکترولیت انجام شدند. قبل از انجام هر آزمایش، برای ایجاد پایداری بین الکترولیت و نمونه، هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه داخل الکترولیت قرار گرفت و تحلیل نتایج با توجه به نمودارهای پلاریزاسیون انجام شد. برای اندازه‌گیری پتانسیل خوردگی، آزمایش پتانسیل مدار باز به مدت ۱۰ دقیقه در محدوده پتانسیل ۱- تا ۲+ ولت و سرعت اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد.

نتایج و بحث

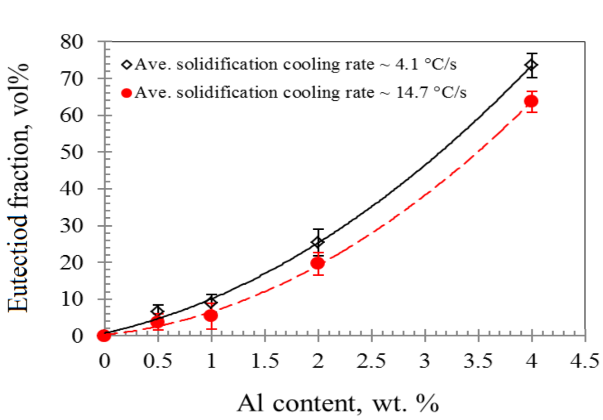
مطالعه تأثیر سرعت انجماد بر ساختار آلیاژهای Zn-xAl

شکل (۲) تأثیر افزودن مقادیر مختلف آلومینیم روی ریزساختار آلیاژهای Zn-xAl منجمد شده در قالب فولادی پیش‌گرم شده (سرعت انجماد متوسط ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که افزودن آلومینیم به روی خالص باعث شکل‌گیری نواحی تیره رنگ در مناطق بین دندریتی آلیاژ می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش میزان آلومینیم، کسر این نواحی افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج آنالیز تصویری، با افزایش میزان آلومینیم از ۰/۵ به ۴ درصد وزنی، کسر نواحی یوتکتیک از حدود ۱/۸±۶/۵ درصد به حدود ۳/۳±۷۳/۶ درصد افزایش می‌یابد (شکل ۳).

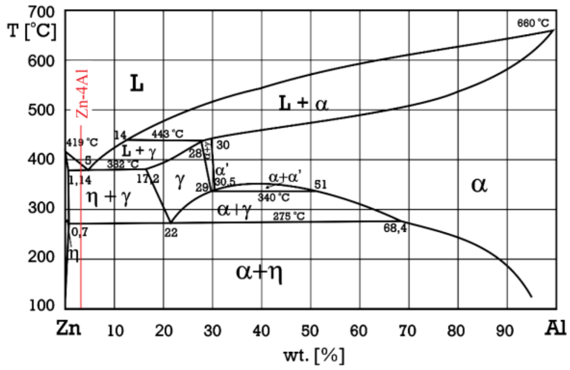
به منظور مطالعه دقیق‌تر اجزای ریزساختاری، نحوه انجماد آلیاژ حاوی ۴ درصد وزنی آلومینیم با استفاده از نمودار فازی روی ـ آلومینیم بررسی می‌شود (شکل ۴). با توجه به این نمودار، با کاهش دما و رسیدن به حدود ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد، فرایند انجماد آلیاژ با جوانه‌زنی دندریت‌های غنی از روی (فاز η) در ناحیه دو فازی L+η آغاز می‌شود. با ادامه رشد دندریت‌ها و به سبب جدایش اتم‌های آلومینیم به مذاب موجود در فضاهای بین دندریتی، غلظت مذاب در این نواحی به تدریج افزایش می‌یابد و در دمای ۳۸۲ درجه سانتی‌گراد و ۵ درصد آلومینیم، مذاب باقی‌مانده طی یک استحاله یوتکتیکی به η+γ تبدیل می‌شود. پس از تکمیل استحاله یوتکتیکی و خاتمه انجماد، با کاهش دما در محدوده ۳۸۲ تا ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد، تغییر خاصی در ساختار مشاهده نمی‌شود اما در دمای ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد، نواحی γ طی یک واکنش یوتکتوئید به دو فاز η و فاز غنی از آلومینیم α استحاله می‌یابد. این ساختار تا دمای محیط حفظ می‌شود.



شکل ۲ تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری نشان دهنده ریزساختار آلیاژهای Zn-Al حاوی مقادیر مختلف آلومینیم: (الف) ۰/۵ درصد وزنی، (ب) ۱ درصد وزنی، (ج) ۲ درصد وزنی و (د) ۴ درصد وزنی (سرعت انجماد متوسط ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)



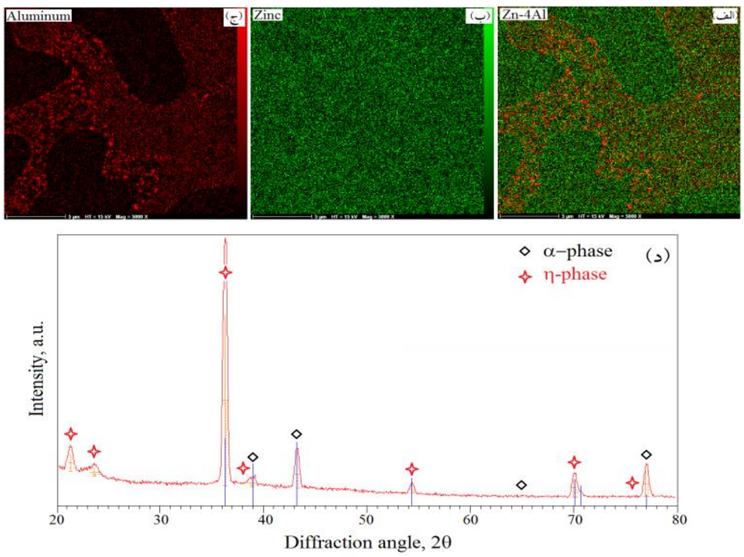
شکل ۳ نمودار تغییرات کسر نواحی یوتکتوئید بر حسب غلظت آلومینیم در دو سرعت انجماد ۴/۱ و ۱۷/۴ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه



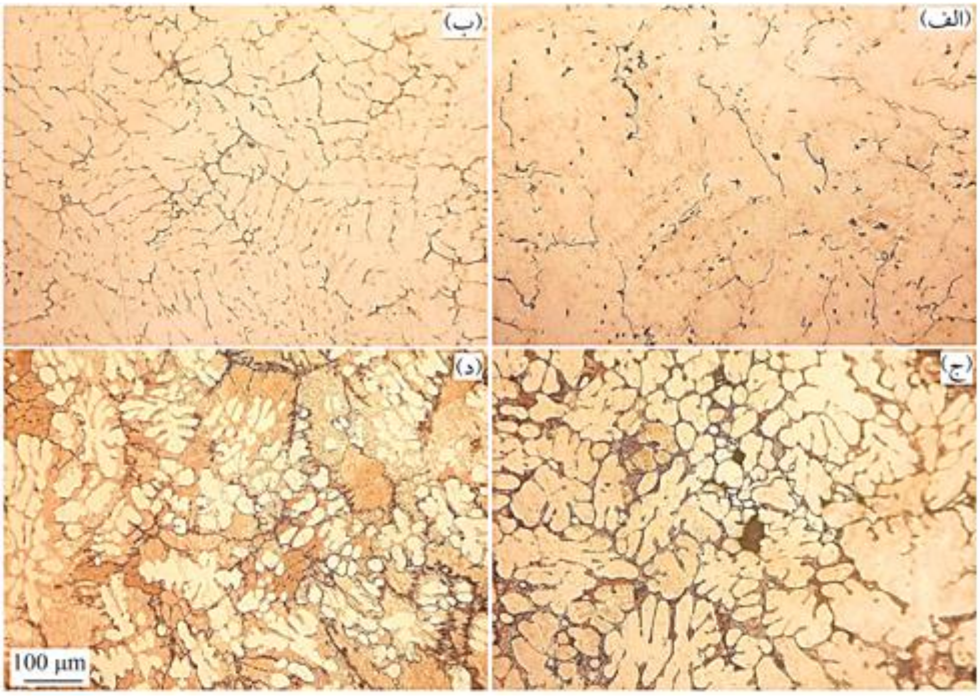
شکل ۴ نمودار فازی دوتایی روی ـ آلومینیم [21]

با توجه به تحلیل انجمادی فوق، بخش‌های روشن در ریزساختارهای مورد بررسی (شکل ۲)، شبکه دندریتی η با ساختار HCP [21] و نواحی بین دندریتی شامل یک ساختار یوتکتوئیدی متشکل از بخش‌های تیره رنگ غنی از آلومینیم (فاز α) با ساختار FCC [22] در یک زمینه غنی از روی (فاز η) هستند. نقشه‌های آنالیز عنصری آلیاژ Zn-4Al ریخته‌گری شده در قالب فولادی در شکل (۵ ـ الف) تا (۵ ـ ج) ارائه شده است. در تطابق با بررسی روند انجماد این آلیاژ، نواحی روشن غنی از روی و نواحی تیره رنگ غنی از آلومینیم هستند. نتایج تحلیل ریزساختار، در تطابق با مطالعات لی (Li) و همکاران [22] است. بر اساس نتایج تحقیقات ایشان، ریزساختار آلیاژهای Zn-0.6Al و Zn-1.5Al حاوی دانه‌های η-Zn و ساختار یوتکتوئید لایه‌ای Zn-Al است. نتیجه بررسی ساختار با استفاده از پراش پرتو ایکس (شکل ۵ ـ د) نیز موید حضور دو فاز آلفا و بتا در ریزساختار آلیاژهای روی ـ آلومینیم است.

ریزساختار آلیاژهای حاوی مقادیر مختلف آلومینیم پس از منجمد شدن در سرعت ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه در شکل (۶) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، افزایش سرعت سرد شدن مذاب طی فرایند انجماد باعث بروز تغییراتی قابل توجه در ریزساختار شده است. بر اساس نتایج مطالعات ساختاری، در یک مقدار معین آلومینیم، با افزایش سرعت انجماد فازها ظریف‌تر شده و پراکندگی آن‌ها در زمینه یکنواخت‌تر شده است. نتایج آنالیز تصویری انجام شده روی ریزساختارهای مذکور حاکی از آن است که در نمونه‌های تهیه شده در قالب مسی، فاصله بین بازوهای ثانویه دندریتی (SDAS) حدود ۲۲/۴±۹/۴ میکرومتر است که در مقایسه با نمونه حاوی درصد وزنی آلومینیم یکسان ریخته‌گری شده در قالب فولادی با SDAS معادل ۸۷/۶±۱۸/۲ میکرومتر، حدود ۷۵ درصد کمتر است. علاوه بر این، با افزایش غلظت آلومینیم از ۰/۵ تا ۴ درصد وزنی، درصد نواحی یوتکتوئید از حدود ۳/۷±۲/۲ درصد در نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی آلومینیم به حدود ۶۳/۷±۲/۸ درصد در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی آلومینیم افزایش می‌یابد که در مقایسه با مقادیر مشابه در نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب فولادی نسبتاً کمتر است (شکل ۳). در توافق با نتایج تحقیقات سایر محققان [13,23] این مطلب را می‌توان به تأثیر افزایش سرعت انجماد بر جابه‌جایی نقطه یوتکتیک به غلظت‌های بیشتر (در این تحقیق آلومینیم) نسبت داد.



شکل ۵ نقشه آنالیز عنصری آلیاژ Zn-4Al نشان‌دهنده: (الف) توزیع روی و آلومینیم، (ب) توزیع روی، (ج) توزیع آلومینیم در ساختار آلیاژ (سرعت انجماد متوسط ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) و (د) نمودار پراش پرتو ایکس آلیاژ نشان دهنده ساختار دوفازی α+η



شکل ۶ تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری نشان دهنده ریزساختار آلیاژهای Zn-Al حاوی مقادیر مختلف آلومینیم: (الف) ۰/۵ درصد وزنی، (ب) ۱ درصد وزنی، (ج) ۲ درصد وزنی و (د) ۴ درصد وزنی (سرعت انجماد متوسط ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)

کاهش ابعاد (ریز شدن) فازها در سرعت‌های انجماد زیاد را می‌توان ناشی از افزایش میزان تحت تبرید (حرارتی) [23] و پیرو آن نیروی محرکه جوانه‌زایی دانست که موجب کاهش شعاع بحرانی تبدیل نطفه به جوانه و افزایش چگالی جوانه‌ها می‌شود. در واقع از دیدگاه آماری، تعداد بیشتری از نطفه‌های تشکیل شده درون مذاب به جوانه‌های پایدار مبدل می‌شوند. علاوه بر این، با توجه به آنکه تشکیل فازها تحت کنترل نفوذ عناصر است، افزایش سرعت انجماد موجب بروز تأخیر در تشکیل فازها و کاهش زمان باقی‌مانده برای رشد ترکیبات می‌شود و اندازه متوسط آن‌ها را کاهش می‌دهد [14]. دیگر اثر مثبت افزایش سرعت انجماد، کاهش قابل ملاحظه SDAS است که با استفاده از معادله (۲) قابل بررسی است:

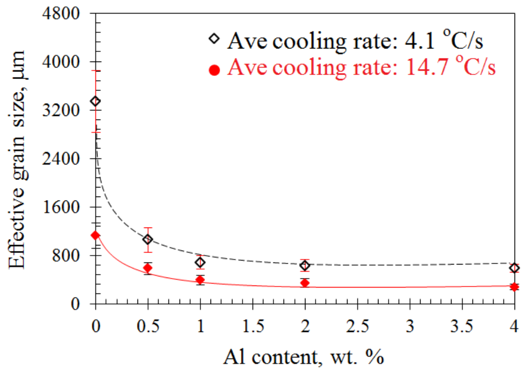
$$\mathrm{SDAS} = \mathrm{b} \times (\mathrm{G} \times \mathrm{V_L})^{-\mathrm{n}} \qquad (۲)$$

در این معادله b ثابت، G شیب دمایی و V_L نرخ رشد جبهه انجماد است [24].

حاصل ضرب گرادیان دمایی (درجه سانتی‌گراد بر سانتی‌متر) و سرعت رشد جبهه انجماد (سانتی‌متر بر ثانیه) از دیدگاه بعد، معادل سرعت انجماد است. بنابراین با افزایش سرعت انجماد، انتظار می‌رود که SDAS کاهش یابد. علاوه بر موارد فوق، با افزایش سرعت انجماد میزان جدایش یا پس زده شدن اتم‌های آلومینیم (و دیگر عناصر آلیاژی/ ناخالصی موجود در ترکیب شیمیایی آلیاژهای مورد بررسی) کاهش یافته است و این امر می‌تواند موجب افزایش حد حلالیت این عناصر در روی خالص شود. این موضوع پیش از این توسط سایر پژوهشگران نیز مطرح شده و کاهش مشاهده شده به افزایش حد حلالیت عناصر محلول در زمینه آلیاژ و توزیع همگن ترکیبات بین فلزی در زمینه نسبت داده شده است [14].

افزایش غلظت آلومینیم و همچنین افزایش سرعت انجماد موجب کاهش اندازه دانه در آلیاژهای مورد بررسی می‌شوند. تأثیر سرعت انجماد بر اندازه دانه مؤثر آلیاژهای مورد بررسی در شکل (۷) ارائه شده است. لازم به ذکر است، به دلیل آنکه درشت ساختار آلیاژها شامل هر دو نوع دانه‌های ستونی و هم‌محور است، برای تعیین اندازه دانه از رابطه اندازه دانه مؤثر استفاده شده است. با توجه به ناهمسانگردی بلوری قابل توجه [25]، درشت ساختار روی خالص متشکل از دانه‌های درشت ستونی حاوی دوقلویی‌های $(1\bar{1}02)/[1\bar{1}01]$ است. در سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه، با افزایش غلظت آلومینیم تا حدود ۱ درصد وزنی، اندازه دانه مؤثر کاهش می‌یابد به گونه‌ای که اندازه دانه آلیاژ Zn-1Al به ترتیب حدود ۳۵ و ۸۰ درصد کمتر از اندازه دانه

آلیاژ Zn-0.5Al و روی خالص است. افزایش مقادیر بیشتر آلومینیم با شدتی کمتر موجب کاهش مجدد اندازه دانه آلیاژ می‌شود به گونه‌ای که اندازه دانه مؤثر در آلیاژ Zn-4Al حدود ۱۴ درصد کمتر از اندازه دانه آلیاژ حاوی ۱ درصد وزنی آلومینیم است. همچنین در یک غلظت آلومینیم معین، با افزایش سرعت انجماد، اندازه دانه مؤثر کاهش می‌یابد. بر اساس داده‌های به دست آمده (شکل ۷)، با افزایش تقریباً ۳/۵ برابری سرعت انجماد، اندازه میانگین دانه‌ها مثلاً در خصوص آلیاژ Zn-0.5Al حدود ۴۵ درصد کاهش می‌یابد (کاهش از حدود ۲۰۱±۱۰۵۴ میکرومتر به حدود ۱۰۳±۵۸۲ میکرومتر).



شکل ۷ نمودار تغییرات اندازه دانه مؤثر آلیاژهای Zn-Al بر حسب غلظت آلومینیم و سرعت انجماد

با توجه به ضریب توزیع تعادلی نسبتاً کم آلومینیم در روی مذاب (حدود ۰/۱۹) [20] و جدایش قابل توجه اتم‌های آلومینیم به مذاب باقی‌مانده، میزان تحت تبرید ترکیبی شکل گرفته در نواحی مقابل جبهه انجماد افزایش یافته و موجب کاهش اندازه دانه می‌شود. با توجه به رابطه (۳)، اندازه دانه در قطعات ریختگی با ضریب محدود کننده رشد (GRF) مرتبط است [26]:

$$d = a + \frac{b}{Q} \qquad (۳)$$

در این رابطه، d اندازه دانه، a و b ثوابت معادله و Q ضریب محدود کننده رشد است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

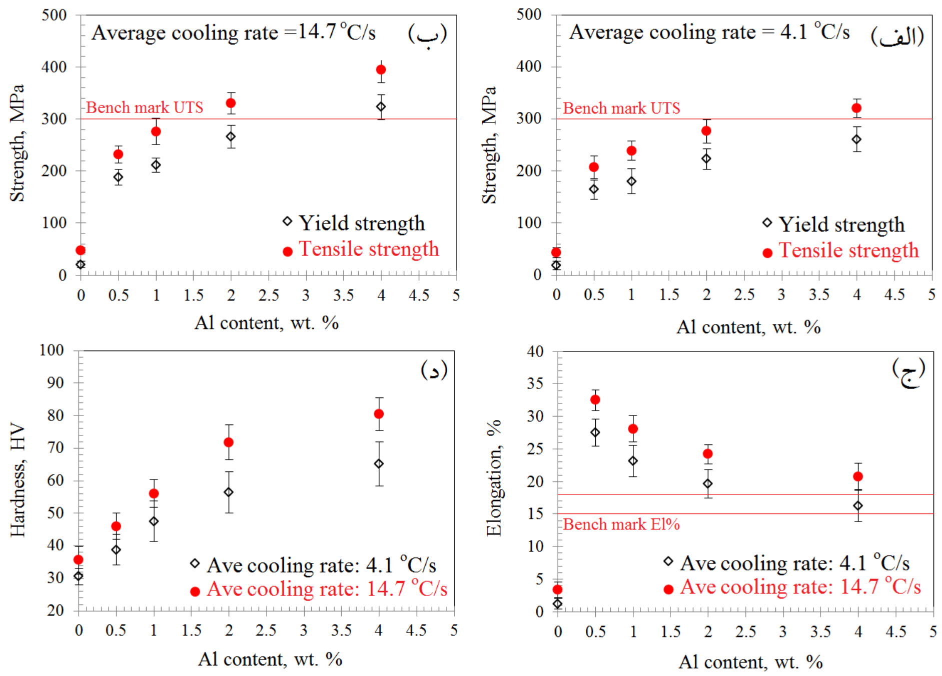
$$Q = m.C_0(k-1) \qquad (۴)$$

در این رابطه، m شیب خط لیکوئیدوس، C_0 غلظت عنصر محلول و k ضریب توزیع تعادلی در سیستم مورد بررسی است. بر این اساس در سیستم‌های آلیاژی با a و b کمتر اثر ریزدانه‌کنندگی بیشتری انتظار می‌رود. در سیستم Zn-Al مقدار پارامترهای a و b بسیار کمتر از مقادیر مشابه در آلیاژهایی مانند Al-Cu، Al-Si و Al-Mg است [26]. همان گونه که قبلاً نیز توضیح داده شد، ریز شدن دانه‌ها در سرعت‌های انجماد زیاد را می‌توان با کاهش شعاع بحرانی تبدیل نطفه به جوانه نیز توجیه کرد. به عبارت دیگر، در سرعت‌های سرد شدن زیاد، به لحاظ آماری تعداد قابل توجهی از نطفه‌ها به جوانه پایدار مبدل می‌شوند و به دلیل محدود کردن رشد سایر دانه‌ها، اندازه دانه نهایی کاهش می‌یابد.

مطالعه اثر غلظت آلومینیم و سرعت انجماد بر خواص مکانیکی آلیاژهای Zn-xAl

نمودار تغییرات استحکام تسلیم، استحکام کششی نهایی، درصد ازدیاد طول و همچنین سختی آلیاژهای Zn-xAl حاوی مقادیر مختلف آلومینیم (۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی) در دو سرعت انجماد ۴/۱ و ۱۷/۴ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه در شکل (۸) نشان داده شده است. همچنین به منظور مقایسه، خواص کششی روی خالص و مقادیر استحکام کششی و درصد ازدیاد طول معیار آلیاژهای پایه روی برای کاربردهای زیست پزشکی در شکل ارائه شده‌اند. همان طور که مشاهده می‌شود در صورت انجماد آلیاژ در قالب فولادی پیش‌گرم شده، افزودن ۰/۵ درصد وزنی آلومینیم موجب افزایش استحکام کششی روی خالص از حدود ۴۴ مگاپاسکال به بیش از ۲۰۰ مگاپاسکال (شکل ۸ ـ الف) و درصد ازدیاد طول (کرنش شکست) از حدود ۱/۲ درصد تا بیش از ۲۷ درصد (شکل ۸ ـ ج) شده است.

با افزایش غلظت آلومینیم مقدار استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی آلیاژهای Zn-Al افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج، با افزایش غلظت آلومینیم از ۰/۵ به ۱ ، ۲ و ۴ درصد وزنی، استحکام کششی آلیاژ به ترتیب به حدود ۲۴۰، ۲۸۰ و ۳۲۰ مگاپاسکال می‌رسد که معادل ۴۵۰، ۵۳۰ و ۶۳۰ درصد افزایش نسبت به روی خالص و ۱۶، ۳۴ و ۵۵ درصد افزایش نسبت به آلیاژ Zn-0.5Al است. با این حال، انعطاف‌پذیری با افزایش غلظت آلومینیم روندی نزولی دارد به گونه‌ای که کرنش شکست آلیاژ Zn-4Al منجمد شده در سرعت ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه حدود ۱۶/۲ درصد است که حدود ۴۰ درصد نسبت به آلیاژ حاوی ۰/۵ درصد وزنی آلومینیم کمتر است. در بین آلیاژهای مورد بررسی، تنها Zn-4Al معیارهای مکانیکی مورد نیاز کاربردهای زیست پزشکی را برآورده می‌سازد (استحکام کششی بیش از ۳۰۰ مگاپاسکال و درصد ازدیاد طول ۱۸ ـ ۱۵ درصد) [27].



شکل ۸ تأثیر غلظت آلومینیم بر (الف) و (ب) استحکام تسلیم و استحکام کششی، (ج) درصد ازدیاد طول و (د) سختی ویکرز آلیاژهای مورد بررسی در سرعت انجماد ۴/۱ و ۱۷/۴ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه. مقادیر استحکام کششی و درصد ازدیاد طول معیار برای آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر روی نمودار خواص کششی مشخص شده است.

در تطابق با نتایج مطالعات ریزساختاری (بخش ۳ ـ ۱)، بهبود استحکام روی خالص پس از افزودن آلومینیم را می‌توان با عملکرد همزمان چند مکانیزم توجیه کرد. بر اساس نتایج تحقیقات لیو (Liu) و همکاران [26]، در آلیاژهای هیپویوتکتیک Zn-Al حاوی مقادیر اندک آلومینیم (کمتر از ۱ درصد وزنی)، مهم‌ترین مکانیزم‌های دخیل در افزایش استحکام عبارت از استحکام‌دهی محلول جامد و استحکام‌دهی مرزدانه‌ای هستند. اثر ترکیبی این موارد با استفاده از معادله (۵) قابل بررسی است:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_{ss}C^n + K_{H-P}d^{-1/2} \qquad (۵)$$

در این رابطه σ_0 استحکام تسلیم روی خالص، K_{ss} ضریب محلول جامد، c غلظت آلومینیم (درصد اتمی) و n ضریب ثابت (حدود ۰/۵۲)، K_{H-P} ضریب هال ـ پچ (مگاپاسکال.جذر متر) و d اندازه میانگین دانه است. مقادیر تجربی پارامترهای σ_0، K_{ss} و K_{H-P} به ترتیب حدود ۱۱/۰۲، ۸۳/۶ و ۰/۵۶ تعیین شده است [26]. بر اساس نتایج میکروسختی‌سنجی، سختی میکروسکوپی فاز η در آلیاژ Zn-0.5Al حدود ۴۷/۸±۵/۱ است که نسبت به سختی روی خالص منجمد شده در قالب فولادی پیش‌گرم شده (۴۰/۹±۴/۸ ویکرز) حدود ۱۵ درصد بیشتر است. همچنین همان گونه که قبلاً مشاهده شد، افزودن آلومینیم موجب کاهش قابل ملاحظه اندازه دانه مؤثر در آلیاژهای Zn-Al می‌شود.

اگر غلظت آلومینیم بیش از حدود ۱ درصد وزنی باشد، علاوه بر مکانیزم‌های قبل، به دلیل افزایش کسر حجمی نواحی یوتکتوئید، معادله نهایی استحکام به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_{ss}C^n + K_{H-P}d^{-1/2} + \sigma_{es} \qquad (۶)$$

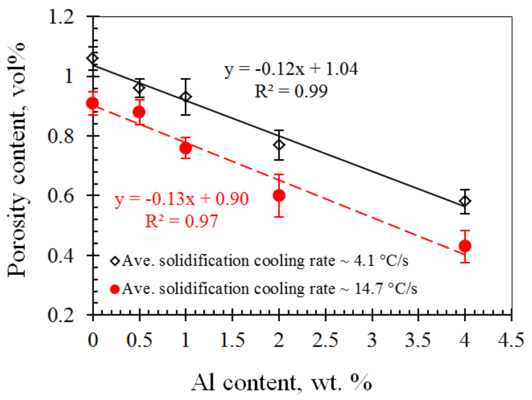
در این رابطه σ_{es} (مگاپاسکال) سهم نواحی یوتکتوئید در استحکام است [26]. لازم به ذکر است که بر اساس نتایج آزمایش میکروسختی‌سنجی، سختی نواحی یوتکتوئید در آلیاژهای منجمد شده تحت سرعت ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه (۶۹/۱±۶/۳ ویکرز) حدود ۴۰ درصد بیشتر از سختی دندریت‌های غنی از روی η است و انتظار می‌رود که با افزایش کسر این نواحی، استحکام آلیاژ افزایش یابد. کاهش انعطاف‌پذیری آلیاژ با افزایش غلظت آلومینیم (شکل ۸ ـ ج) نیز احتمالاً ناشی از افزایش کسر

حجمی نواحی سخت با انعطاف‌پذیری کمتر یوتکتوئید بین دندریت‌های η است. نتایج مطالعات بوون و همکاران روی آلیاژهای کارپذیر Zn-Al نیز حاکی از کاهش حدود ۳۰ درصدی ازدیاد طول آلیاژ Zn-5Al در مقایسه با آلیاژ Zn-1Al است [12].

در یک درصد وزنی معین آلومینیم، استحکام نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب مسی آبگرد از استحکام نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب فولادی بیشتر است. به عنوان مثال در ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی آلومینیم، افزایش سرعت انجماد از ۴/۱ به ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه به ترتیب موجب افزایش ۱۰، ۱۲، ۱۵ و ۲۰ درصدی استحکام کششی می‌شود. بر اساس این نتایج، آلیاژ Zn-2Al حداقل خواص مکانیکی لازم برای کاربردهای زیست پزشکی را تأمین می‌کند. با توجه به اثرات سمی احتمالی عنصر آلومینیم این موضوع می‌تواند دستاوردی مهم در آلیاژهای Zn-Al زیست تخریب‌پذیر قلمداد شود. با توجه به نتایج مطالعات ساختاری (بخش ۳ ـ ۱)، این بهبود را می‌توان با ریز شدن یا کاهش ابعاد اجزای ریزساختاری (شکل ۶)، کاهش SDAS (کاهش ابعاد فازهای شکل گرفته در نواحی بین بازوهای دندریتی)، کاهش اندازه دانه‌ها (شکل ۷)، کاهش کسر حجمی تخلخل‌ها و افزایش میزان اشباع محلول جامد زمینه از عنصر آلومینیم توجیه نمود که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

توسعه ساختار ظریف و همگن دو فازی η+α در نمونه‌های سریع منجمد شده (شکل ۶) ضمن توزیع همگن‌تر تنش و بهبود شرایط تحمل بار، موجب افزایش سختی و استحکام می‌شود. بر اساس نتایج سختی‌سنجی میکروسکوپی، سختی نواحی یوتکتوئید α+η در نمونه Zn-4Al منجمد شده در قالب مسی آبگرد (سرعت انجماد ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) حدود ۸۷/۵±۷/۶ ویکرز است که احتمالاً به دلیل بهبود شرایط توزیع نواحی غنی از آلومینیم α در زمینه غنی از روی η و توسعه یک ساختار کامپوزیتی بهبود یافته، نسبت به سختی نواحی یوتکتوئیدی در نمونه مشابه منجمد شده تحت سرعت ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه (۶۹/۱±۶/۳ ویکرز) حدود ۲۶ درصد بیشتر است. افزایش فوق اشباع زمینه (در اثر افزایش سرعت سرد شدن مذاب هنگام انجماد) عامل دیگری است که در بهبود خواص مکانیکی نمونه‌های سریع منجمد شده حائز اهمیت است [13,14]. نتایج بررسی‌ها حاکی از آن است که میکروسختی دندریت‌های فاز η در نمونه‌های ریخته‌گری شده تحت سرعت ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه ۵۷/۴±۵/۲ ویکرز است. این مقدار حدود ۲۰ درصد بیشتر از مقدار مشابه در نمونه حاوی میزان آلومینیم مشابه منجمد شده در سرعت ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه (یعنی ۴۸/۲±۳/۷ ویکرز) است.

کاهش SDAS و ابعاد کانال‌های تغذیه بین دندریتی در نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب مسی آبگرد و در نتیجه بهبود شرایط موییندگی در این نواحی موجب می‌شود که تغذیه به طور مؤثرتری صورت پذیرد و کسر حجمی تخلخل‌ها کاهش یابد. کاهش احتمال نفوذ اتم‌های هیدروژن به نواحی بین دندریتی نمونه‌های سریع منجمد شده نیز عامل مهم دیگری است که در کاهش کسر تخلخل‌ها مؤثر است. نتایج بررسی میزان تخلخل نمونه‌ها نیز این موضوع را تأیید می‌کند (شکل ۹). همان گونه که مشاهده می‌شود، در یک سرعت انجماد معین، افزایش میزان آلومینیم آلیاژ به دلیل کاهش وسعت دامنه انجماد (شکل ۳) و متعاقباً بهبود سیالیت مذاب، میزان تخلخل آلیاژ به میزان محسوسی کاهش یافته است. علاوه بر این، میزان تخلخل در نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب مسی کمتر از نمونه‌های مشابه ریخته‌گری شده در قالب فولادی است. به عنوان مثال، میزان تخلخل در آلیاژ Zn-4Al ریخته‌گری شده در قالب مسی آبگرد حدود ۰/۴۳ درصد است که تقریباً ۲۵ درصد کمتر از میزان تخلخل در نمونه مشابه پس از ریخته‌گری در قالب پیش‌گرم شده فولادی است. لازم به ذکر است که حضور تخلخل‌ها به دلیل کاهش سطح مقطع مؤثر تحمل کننده بار موجب بروز تمرکز تنش شده و تأثیر منفی بر سختی، خواص استحکامی و انعطاف‌پذیری آلیاژ دارد [13,14].



شکل ۹ تأثیر غلظت آلومینیم و سرعت سرد شدن مذاب بر میزان تخلخل در نمونه‌های مورد بررسی

کاهش اندازه میانگین دانه‌ها در اثر افزایش سرعت انجماد (شکل ۷) به دلیل افزایش چگالی مرزهای دانه (به عنوان موانع مؤثر در مقابل لغزش نابه‌جایی‌ها [28,29]) موجب ارتقای استحکام می‌شود. نمودار تغییرات سختی آلیاژهای مورد بررسی در مقادیر مختلف آلومینیم در دو سرعت انجماد مختلف در شکل (۸ ـ د) نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که در صورت وقوع انجماد تحت سرعت ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه، افزایش غلظت آلومینیم از ۰/۵ تا ۴ درصد وزنی باعث افزایش سختی روی خالص از حدود ۳۱ ویکرز به ۶۵ ویکرز شده است. همچنین در یک غلظت آلومینیم معین، سختی نمونه‌های منجمد شده تحت سرعت ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه بیش از سختی ویکرز نمونه‌های منجمد شده در ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه است. به عنوان مثال، سختی نمونه Zn-4Al منجمد شده تحت سرعت ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه حدود ۲۳ درصد بیشتر از سختی نمونه منجمد شده تحت ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه است. افزایش نسبی ایجاد شده در سختی نمونه‌های انجماد سریع احتمالاً با کاهش ابعاد فازها و تخلخل‌ها، کاهش SDAS، کاهش اندازه مؤثر دانه‌ها و همچنین افزایش میزان اشباع محلول جامد زمینه از عنصر آلومینیم مرتبط است.

اثر مثبت افزایش سرعت سرد شده حین انجماد در اصلاح ساختار و ارتقای سختی و خواص مکانیکی آلیاژها توسط سایر پژوهشگران نیز اثبات شده است. بر اساس گزارش ویدا و همکاران [15] در آلیاژهای Zn-Mg افزایش سرعت انجماد موجب بهسازی مؤثر ساختار و بهبود قابل توجه سختی شده است. بررسی‌های تیان (Tian) و همکاران روی آلیاژهای Al-Si پیستون نیز حاکی از تأثیر مثبت افزایش سرعت انجماد در محدوده ۰/۱۵، ۰/۵، ۱۵ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه بر سختی است به گونه‌ای که سختی این آلیاژ از حدود ۸۱ برینل تا بیش از ۱۲۵ برینل افزایش می‌یابد [30]. صفاری و همکاران نیز در تحقیقات خود روی کامپوزیت‌های درجای $Al\text{-}15Mg_2Si$ نشان دادند که افزایش سرعت انجماد موجب افزایش سختی می‌شود [13].

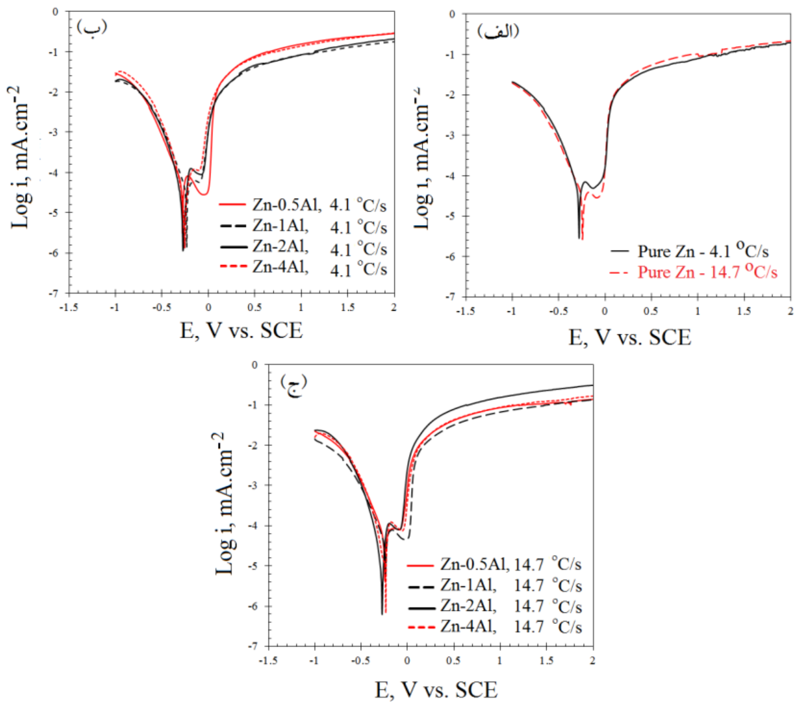
مقایسه و تحلیل کرنش شکست در نمونه‌های سریع منجمد شده (شکل ۸ ـ د) مؤید آن است که در قیاس با نمونه‌های با ترکیب شیمیایی مشابه منجمد شده در سرعت انجماد کم (۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)، انعطاف‌پذیری آلیاژها افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. در یک غلظت آلومینیم معین و در توافق با نتایج تحقیقات قبلی، توسعه ساختار ظریف و همگن [31] متشکل از دو فاز α و η، کاهش SDAS [32]، کاهش اندازه دانه‌ها [33] و کاهش ابعاد و کسر حجمی تخلخل‌ها [34]، از جمله مهم‌ترین عواملی هستند که با مشکل ساختن جوانه‌زنی و اشاعه ترک‌های میکروسکوپی در ریزساختار، موجب ارتقای انعطاف‌پذیری می‌شوند. با این وجود، با افزایش درصد وزنی آلومینیم احتمالاً به دلیل افزایش کسر نواحی سخت یوتکتوئید (شکل ۳)، روند کاهشی در انعطاف‌پذیری قابل مشاهده است.

بررسی تأثیر غلظت آلومینیم و سرعت انجماد بر رفتار خوردگی آلیاژهای Zn-xAl

منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نشان دهنده تغییرات جریان بر حسب پتانسیل در نمونه‌های مورد تحقیق در شکل (۱۰) و جزئیات اطلاعات الکتروشیمیایی آزمایش‌های خوردگی در جدول (۲) ارائه شده است. با توجه به جدول (۲) و شکل (۱۰ـ الف)، چگالی جریان خوردگی روی خالص منجمد شده در قالب پیش‌گرم شده فولادی (سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) حدود $1/93\times10^{-5}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع و نرخ خوردگی آن ۰/۰۶۳ mm/yy است اما با افزایش سرعت انجماد تا ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه، احتمالاً به دلیل کاهش قابل ملاحظه اندازه دانه‌ها (شکل ۷) و کاهش ابعاد و میزان تخلخل‌های ساختاری (شکل ۹) به عنوان مراکز مستعد آغاز خوردگی، نرخ خوردگی کاهش می‌یابد به گونه‌ای که چگالی جریان خوردگی حدود $1/27\times10^{-5}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع و نرخ خوردگی حدود ۰/۰۴۱ mm/yy است.

با افزودن عنصر آلومینیم به روی خالص و مطابق با نمودار دوتایی Zn-Al، فاز α (غنی از آلومینیم) در کنار فاز η (غنی از روی) تشکیل می‌شود. با توجه به مقادیر پتانسیل الکترود آلومینیم (۱/۶۶۲− ولت) و روی (۰/۷۶۳− ولت)، می‌توان گفت که آلومینیم نسبت به روی فلز فعال‌تری است لذا در توافق با نتایج تحقیقات قبلی به نظر می‌رسد که افزودن آن به روی خالص موجب کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود [۳۵]. مقایسه جریان خوردگی روی خالص با آلیاژ حاوی ۰/۵ درصد وزنی آلومینیم در شکل (۱۰) و جدول (۲) مؤید این مطلب است. با افزودن ۰/۵ درصد وزنی آلومینیم به ترکیب آلیاژ، چگالی جریان خوردگی در نمونه منجمد شده در قالب فولادی و قالب مسی به ترتیب تا حدود $3/512\times10^{-5}$ و $3/299\times10^{-5}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع افزایش می‌یابد.

با این‌حال، افزودن مقادیر بیشتر آلومینیم (تا حدود ۲ درصد وزنی) موجب کاهش جریان و نرخ خوردگی آلیاژهای Zn-Al شده است. بر اساس نتایج، در نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب مسی آبگرد (سرعت انجماد متوسط ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)، نمونه Zn-2Al با چگالی جریان خوردگی ۴/۵۱۴ ×$۱۰^{-۶}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع و نمونه Zn-1Al با چگالی جریان خوردگی ۳/۷۷۳ ×$۱۰^{-۶}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع به ترتیب بیشترین و کمترین مقاومت به خوردگی را دارند. همچنین در نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب فولادی پیش‌گرم شده (سرعت انجماد متوسط ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)، آلیاژ Zn-2Al با چگالی جریان خوردگی ۵/۶۶۱ ×$۱۰^{-۶}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع و آلیاژ Zn-0.5Al با چگالی جریان خوردگی ۳/۵۱۲ ×$۱۰^{-۵}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقاومت به خوردگی هستند.

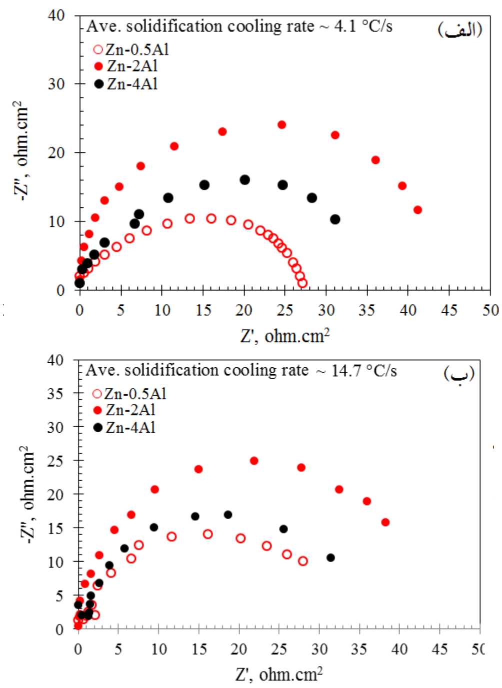


شکل ۱۰ منحنی پلاریزاسیون تافل: (الف) روی خالص ریخته‌گری شده در قالب فولادی پیش‌گرم شده و قالب مسی آبگرد، (ب) و (ج) به ترتیب آلیاژهای Zn-xAl ریخته‌گری شده در قالب فولادی پیش‌گرم و قالب مسی آبگرد

جدول ۲ اطلاعات الکتروشیمیایی آزمایش‌های خوردگی نمونه‌های مورد بررسی

آلیاژ	I_{corr}(A/cm^2)	E_{corr}(v)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	V(mm/yy)
روی خالص قالب فولادی	۱/۹۳×$۱۰^{-۵}$	−۰/۲۹	۰/۱۲۶	۰/۱۱۴	۰/۰۶۳
روی خالص قالب مسی	۱/۲۷×$۱۰^{-۵}$	−۰/۲۴	۰/۱۲۴	۰/۱۱۸	۰/۰۴۱
Zn-0.5Al فولادی	۳/۵۱۲×$۱۰^{-۵}$	−۰/۲۸	۰/۱۳۸	۰/۱۲۲	۰/۱۱۴
Zn-0.5Al مسی	۳/۲۹۹×$۱۰^{-۵}$	−۰/۲۴	۰/۱۳۸	۰/۱۰۳	۰/۱۰۷
Zn-1Al فولادی	۳/۶۲۶×$۱۰^{-۵}$	−۰/۲۵	۰/۲۴۷	۰/۰۴۸	۰/۱۱۹
Zn-1Al مسی	۳/۷۷۳×$۱۰^{-۵}$	−۰/۲۵	۰/۲۱۲	۰/۱۲۵	۰/۱۲۳
Zn-2Al فولادی	۵/۶۶۱×$۱۰^{-۶}$	−۰/۲۷	۰/۰۵۱	۰/۰۵۰	۰/۰۱۸
Zn-2Al مسی	۴/۵۱۴×$۱۰^{-۶}$	−۰/۲۷	۰/۰۴۰	۰/۰۵۷	۰/۰۱۴
Zn-4Al فولادی	۹/۷۴۶×$۱۰^{-۶}$	−۰/۲۵	۰/۰۶۰	۰/۰۶۹	۰/۰۳۱
Zn-4Al مسی	۹/۶۳۲×$۱۰^{-۶}$	−۰/۲۴	۰/۰۴۲	۰/۰۹۱	۰/۰۳۱

بررسی شیب منحنی‌های پلاریزاسیون (به عنوان معیاری از سینتیک فرایند خوردگی) نشان می‌دهد که شیب آندی نمونه Zn-2Al منجمد شده در دو قالب فولادی و مسی، کمترین شیب بین نمونه‌های مورد بررسی است (به ترتیب V/dec ۰/۰۵۱ و ۰/۰۴). نتایج آزمایش امپدانس نیز نتایج قبلی را تأیید می‌کند. نمودار نایکوئیست سه نمونه Zn-0.5Al، Zn-2Al و Zn-4Al پس از انجماد در دو سرعت ۴/۱ و ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه در شکل (۱۱) نمایش داده شده است. شکل نیم‌دایره‌ای نمودارهای امپدانس مؤید کنترل فرایند خوردگی با مکانیزم انتقال بار است. همان گونه که مشاهده می‌شود، صرف نظر از سرعت انجماد، دو نمونه Zn-0.5Al و Zn-2Al به ترتیب دارای کمترین و بیشترین میزان مقاومت انتقال بار (مقاومت به خوردگی) هستند ضمن آنکه با افزایش مجدد غلظت آلومینیم تا ۴ درصد وزنی، مقاومت انتقال بار کاهش و خوردگی افزایش می‌یابد. همچنین در یک غلظت آلومینیم معین، به نظر می‌رسد که میزان مقاومت انتقال بار (قطر نیم‌دایره منحنی نایکوئست) نمونه‌های منجمد شده در قالب فولادی نسبت به نمونه‌های منجمد شده در قالب مسی آبگرد کمتر است. در توافق با نتایج آزمایش پلاریزاسیون، این مطلب بیانگر تأثیر نسبی افزایش سرعت انجماد بر کاهش میزان خوردگی است.



شکل ۱۱ نمودار نایکوئیست سه نمونه Zn-0.5Al، Zn-2Al و Zn-4Al منجمد شده در دو سرعت انجماد: (الف) ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه و (ب) ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه

صرف نظر از نتایج فوق، پتانسیل خوردگی نمونه‌ها تقریباً یکسان است و بررسی جامع رفتار خوردگی نمونه‌ها (شکل ۱۰ و جدول ۲) مؤید آن است که علی‌رغم تأثیر اندک بهسازی تبریدی بر رفتار خوردگی، چگالی جریان کلیه نمونه‌ها در محدوده آلیاژهای زیست تخریب‌پذیر پایه روی (بین ۱ تا ۱۰۰ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع) است [35].

برای توجیه رفتار مشاهده شده، واکنش‌های احتمالی به وقوع پیوسته طی فرایند خوردگی در محیط SBF شامل واکنش‌های آندی (واکنش‌های ۷ و ۸) و واکنش کاتدی (واکنش ۹) مورد بررسی قرار می‌گیرد [36]:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \qquad (۷)$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \qquad (۸)$$

$$2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \qquad (۹)$$

نتیجه این واکنش‌ها، شکل‌گیری تدریجی لایه‌ای متشکل از محصولات خوردگی روی سطح نمونه است که میزان پوشش سطحی و فشردگی آن تأثیر به‌سزایی بر رفتار خوردگی نمونه‌ها دارد:

$$2Zn^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow 2Zn(OH)_2 \text{ or } 2ZnO.2H_2O \qquad (۱۰)$$

$$2Al^{3+} + 6OH^{-} \rightarrow 2Al(OH)_3 \text{ or } Al_2O_3.3H_2O \qquad (۱۱)$$

نتایج تحقیقات گذشته نشان داده شده است که لایه هیدروکسید شکل گرفته روی سطح غیر متراکم است و قادر به محافظت مؤثر از سطح در برابر خوردگی نیست [37]. در محیط SBF یون‌های کوچک کلر به سادگی به درون لایه مذکور نفوذ می‌کنند و مطابق با رابطه (۱۲) موجب تشکیل کلرید روی می‌شوند:

$$Zn(OH)_2 + 2Cl^{-} \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^{-} + 2OH^{-} \qquad (۱۲)$$

در ادامه یون‌های رها شده روی با یون‌های فسفات واکنش داده و فسفات روی نامحلول تشکیل می‌دهند:

$$Zn^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 2OH^{-} + 2H_2O \rightarrow Zn_3(PO_4)^2.4(H_2O) \qquad (۱۳)$$

این لایه قادر به محافظت از سطح بوده و دارای خاصیت زیست سازگاری است [36,37].

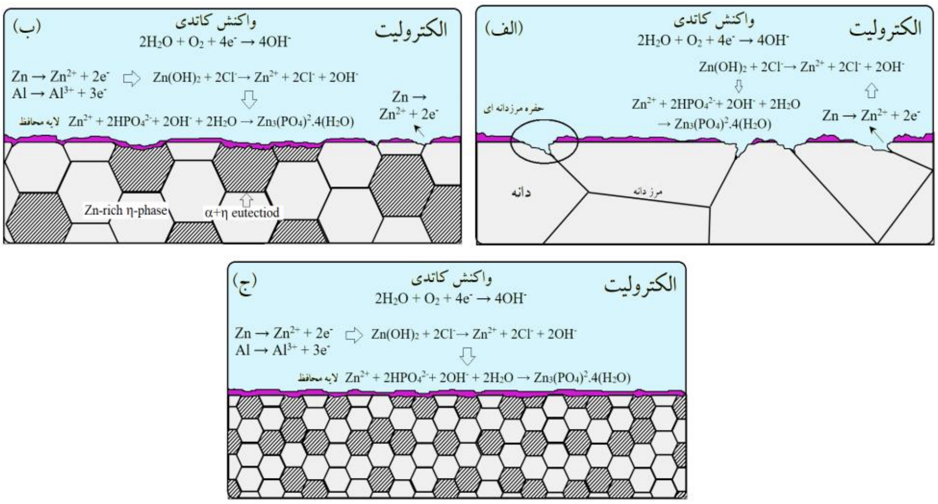
بنابراین با توجه به نتایج آزمایش‌های پلاریزاسیون و

امپدانس، به نظر می‌رسد که در مقادیر اندک آلومینیم (کمتر از حدود ۲ درصد وزنی)، فرایند خوردگی متأثر از تشکیل میکروپیل‌های گالوانیک و خوردگی موضعی سطح است اما صرف نظر از سرعت انجماد، در غلظت بحرانی آلومینیم (حدود ۲ درصد وزنی) احتمالاً به دلیل افزایش حجم محصولات خوردگی (به ویژه اکسید آلومینیم) نسبت به نمونه روی خالص (شکل ۱۲ـ الف) لایه‌ای متراکم از محصولات خوردگی روی سطح تشکیل می‌شود (شکل ۱۲ـ ب). تشکیل این لایه به واسطه ممانعت از برقراری تماس مستقیم بین سطح و محلول خورنده، موجب کاهش جریان/ نرخ خوردگی می‌شود. بعد از غلظت بحرانی، افزودن آلومینیم تا حدود ۴ درصد وزنی موجب افت مجدد مقاومت به خوردگی آلیاژ می‌شود. در توافق با نتایج تحقیقات گذشته [36]، به نظر می‌رسد که افزایش کسر نواحی یوتکتوئید غنی از آلومینیم η-Zn/α-Al (با ماهیت کاتدی نسبت به زمینه η-Zn) تا حدود ۷۳/۶±۳/۳ درصد و ۶۳/۷±۲/۸ درصد به ترتیب در آلیاژ Zn-4Al منجمد شده در قالب فولادی پیش‌گرم شده و قالب مسی آبگرد، موجب تسریع خوردگی بین دندریتی (مرزدانه‌ای) و افت مقاومت به خوردگی آلیاژ می‌شود.

افزایش سرعت انجماد ضمن کاهش اندازه دانه‌ها (شکل ۷) و کسر حجمی تخلخل‌های ساختاری (شکل ۹)، موجب توزیع ظریف‌تر و یکنواخت‌تر اجزای ریزساختاری می‌شود (شکل ۶). کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش چگالی مرزهای دانه (به عنوان مراکز پر انرژی و مسیرهای مناسب برای نفوذ عناصر) موجب یکنواخت شدن خوردگی آلیاژ، تسهیل تشکیل لایه رویین سطحی متراکم (شکل ۱۲ ـ ج) و بهبود چسبندگی لایه محافظ به سطح نمونه می‌شود [13,38]. کاهش کسر تخلخل‌های گازی و انقباضی (به عنوان مراکز مهم آغاز خوردگی روی سطوح مورد بررسی) و همچنین توزیع ظریف و یکنواخت فازها (نواحی η و یوتکتوئید) از جمله دیگر عواملی هستند که در تسهیل تشکیل لایه رویین و محافظ و بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌های سریع منجمد شده ایفای نقش می‌کنند. نتایج مطالعات گذشته حاکی از آن است که حفرات سطحی به سبب افزایش سطح تماس با محلول خورنده تأثیر منفی قابل ملاحظه‌ای بر مقاومت به خوردگی آلیاژها دارند و کاهش کسر حجمی و ابعاد این حفرات موجب بهبود رفتار خوردگی می‌شود [39,40]. توزیع ظریف و یکنواخت نواحی آندی و کاتدی روی سطح نمونه نیز شرایط را برای کاهش خوردگی موضعی/ حفره‌ای و بروز خوردگی یکنواخت‌تر (کاهش اثر گالوانیک فازها) فراهم می‌آورد [41,42]. تصویر نمادین نشان دهنده کیفیت و نحوه تشکیل لایه محصولات خوردگی روی سطح روی خالص و آلیاژ Zn-2Al در دو شرایط ریخته‌گری در قالب فولادی پیش‌گرم شده و قالب مسی آبگرد به ترتیب در شکل‌های (۱۳ ـ الف) تا (۱۳ ـ ج) ارائه شده است.



شکل ۱۲ تصویر سطح خوردگی (الف) روی خالص (سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)، (ب) آلیاژ Zn-2Al (سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) و (ج) آلیاژ Zn-2Al (سرعت انجماد ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)



شکل ۱۳ تصویر نمادین نشان دهنده وقوع خوردگی در (الف) روی خالص، (ب) آلیاژ Zn-2Al (سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) و (ج) آلیاژ Zn-2Al (سرعت انجماد ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه)

نتیجه‌گیری

۱. ساختار آلیاژ Zn-Al شامل دندریت‌های اولیه غنی از روی (فاز η) و یوتکتوئید متشکل از فازهای غنی از آلومینیم (فاز α) و غنی از روی (فاز η) در نواحی بین دندریتی است. در سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه، با افزایش آلومینیم از ۰/۵ به ۴ درصد وزنی، کسر نواحی یوتکتیک از حدود ۱/۸±۶/۵ درصد به حدود ۳/۳±۷۳/۶ درصد افزایش می‌یابد.

۲. با افزایش سرعت انجماد از ۴/۱ به ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه، ضمن کاهش اندازه دانه‌ها، فازها ریزتر و توزیع آن‌ها در زمینه یکنواخت‌تر می‌شود. مقدار SDAS در نمونه‌های منجمد شده در قالب مسی (حدود ۹/۴±۲۲/۴ میکرومتر) است که در مقایسه با نمونه مشابه ریخته‌گری شده در قالب فولادی (۱۸/۲±۸۷/۶ میکرومتر) حدود ۷۵ درصد کمتر است. همچنین کسر نواحی یوتکتوئید (۲/۸±۶۳/۷ درصد) در مقایسه با نمونه‌های ریخته‌گری شده در قالب فولادی کمتر است.

۳. در یک غلظت معین آلومینیم، افزایش سرعت انجماد موجب ارتقای خواص مکانیکی می‌شود به گونه‌ای که استحکام کششی آلیاژهای حاوی ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی آلومینیم به ترتیب حدود ۱۰، ۱۲، ۱۵ و ۲۰ درصد افزایش می‌یابد و آلیاژ Zn-2Al حداقل خواص مکانیکی مورد نیاز کاربردهای زیست پزشکی را تأمین می‌کند. استحکام کششی و درصد ازدیاد طول این آلیاژ به ترتیب ۳۳۱ مگاپاسکال و ۲۴/۲ درصد است.

۴. آلیاژ Zn-2Al منجمد شده تحت سرعت ۱۴/۷ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه دارای بیشترین مقاومت به خوردگی در میان کلیه نمونه‌های مورد بررسی است. چگالی جریان خوردگی این نمونه ($4/514 \times 10^{-6}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع) حدود ۲۰ درصد کمتر از چگالی جریان خوردگی نمونه مشابه منجمد شده در قالب فولادی پیش‌گرم شده (سرعت انجماد ۴/۱ درجه سانتی‌گراد بر ثانیه) است. نتایج آزمایش امپدانس نیز مؤید آن است که نمونه Zn-2Al منجمد شده در قالب مسی آبگرد بیشترین مقاومت انتقال بار را در میان سایر نمونه‌های مورد بررسی دارد.

واژه‌نامه

مواد فلزی زیست تخریب‌پذیر	Biodegradable metallic materials
کاشتنی	Implants
استنت	Stent
درون‌تنی	In-vivo
تحت تبرید حرارتی	Thermal undercooling
پرس در کانال های زاویه‌دار همسان	Equal channel angular pressing
روباره	Dross
زمان ساکن‌سازی	Dwell time

میکروسکوپ الکترونی روبشی Scanning Electron Microscope
طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
پراش پرتو ایکس X-ray diffraction
محلول شبیه‌سازی شده بدن Simulated body fluid, SBF
بازوهای ثانویه دندریتی Secondary dendrite arm spacing
جدایش Segregation
ضریب توزیع تعادلی Equilibrium partitioning coefficient
عامل محدود کننده رشد Growth restriction factor
مسیرهای تغذیه بین دندریتی Interdendritic feeding channels
فشار مویینگی Capillary pressure

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] Z.-Z. Shi et al., “Design biodegradable Zn alloys: Second phases and their significant influences on alloy properties,” *Bioactive Materials*, vol. 5, no. 2, pp. 210–218, 2020. http://10.1016/j.bioactmat.2020.02.010

[2] F. Soleymani, “Evaluation of Biodegradability and Electrochemical Behavior of Magnesium Alloy - AZ31Company with Bio-Nano Composite Membrane,” *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 33, no. 4, pp. 39-52, 2022. http://10.22067/jmme.2022.78695.1074

[3] Z. Zareian, M. Emamy, M. Malekan, H. Mirzadeh, W. J. Kim, and A. Bahmani, “Tailoring the mechanical properties of Mg–Zn magnesium alloy by calcium addition and hot extrusion process,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 774, p. 138929, 2020. http://10.1016/j.msea.2020.138929

[4] J. Z. Ilich and J. E. Kerstetter, “Nutrition in Bone Health Revisited: A Story Beyond Calcium,” *Journal of the American College of Nutrition*, vol. 19, no. 6, pp. 715–737, 2000. http://10.1080/07315724.2000.10718070

[5] H. Yang et al., “Evolution of the degradation mechanism of pure zinc stent in the one-year study of rabbit abdominal aorta model,” *Biomaterials*, vol. 145, pp. 92–105, 2017. http://10.1016/j.biomaterials.2017.08.022

[6] J. Niu et al., “Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 69, pp. 407–413, 2016. http://10.1016/j.msec.2016.06.082

[7] S. Cai, T. Lei, N. Li, and F. Feng, “Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, no. 8, pp. 2570–2577, 2012. http://10.1016/j.msec.2012.07.042

[8] G. Purcek, O. Saray, T. Kucukomeroglu, M. Haouaoui, and I. Karaman, “Effect of equal-channel angular extrusion on the mechanical and tribological properties of as-cast Zn–40Al–2Cu–2Si alloy,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 15, pp. 3480–3488, 2010. http://10.1016/j.msea.2010.02.019

[9] C. Exley and E. R. House, “Aluminium in the human brain,” *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, vol. 142, no. 4, pp. 357–363, 2011. http://10.1007/s00706-010-0417-y

[10] H. R. Bakhsheshi-Rad et al., “Fabrication of biodegradable Zn-Al-Mg alloy: Mechanical properties, corrosion behavior, cytotoxicity and antibacterial activities,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 73, pp. 215–219, 2017. http://10.1016/j.msec.2016.11.138

[11] M. Demirtas, G. Purcek, H. Yanar, Z. J. Zhang, and Z. F. Zhang, “Effect of chemical composition and grain size on

RT superplasticity of Zn-Al alloys processed by ECAP," *Letters in Materials*, vol. 5, no. 3, pp. 328–334, 2015. http://10.22226/2410-3535-2015-3-328-334

[12] P. K. Bowen *et al.*, "Evaluation of wrought Zn–Al alloys (1, 3, and 5 wt % Al) through mechanical and *in vivo* testing for stent applications," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 106, no. 1, pp. 245–258, 2018. http://10.1002/jbm.b.33850

[13] E. Safary, R. Taghiabadi, M. H. Ghoncheh, M. Emami, and M. S. Yazdi, "Effect of solidification cooling rate on corrosion behavior of Al-15Mg_2Si composites," *Materials Today Communications*, vol. 38, p. 107948, 2024. http://10.1016/j.mtcomm.2023.107948

[14] F. Akbari *et al.*, "Effect of solidification cooling rate on microstructure and tribology characteristics of Zn-4Si alloy," *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, vol. 31, no. 2, pp. 362–373, 2024. http://10.1007/s12613-023-2764-9

[15] T. Vida, C. Cruz, A. Barros, N. Cheung, C. Brito, and A. Garcia, "Biodegradable Zn−1wt.%Mg(−0.5wt.%Mn) Alloys: Influence of Solidification Microstructure on Their Corrosion Behavior," *Surfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 268–280, 2023. http://10.3390/surfaces6030019

[16] T. A. Vida, C. Brito, T. S. Lima, J. E. Spinelli, N. Cheung, and A. Garcia, "Near-eutectic Zn-Mg alloys: Interrelations of solidification thermal parameters, microstructure length scale and tensile/corrosion properties," *Current Applied Physics*, vol. 19, no. 5, pp. 582–598, 2019. http://10.1016/j.cap.2019.02.013

[17] Z.-Z. Shi *et al.*, "Enhancement in mechanical and corrosion resistance properties of a biodegradable Zn-Fe alloy through second phase refinement," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 116, p. 111197, 2020. http://10.1016/j.msec.2020.111197

[18] N. Balasubramani, N. Yang, J. Venezuela, and M. Dargusch, "Ultrasonic treatment for the refinement of brittle CaZn13 phases in a biomedical Zn-Cu-Ca alloy," *Materials Letters*, vol. 305, p. 130754, 2021. http://10.1016/j.matlet.2021.130754

[19] M. F. Soustani, R. Taghiabadi, M. Jafarzadegan, and M. Vasheghani Farahani, "Effect of multi-pass friction stir processing on microstructure and mechanical properties of cast Al-7Fe-5Ni alloy," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 10, p. 106571, 2019. http://10.1088/2053-1591/ab3829

[20] D. Yousefi, R. Taghiabadi, M. H. Shaeri, and P. Abedinzadeh, "Enhancing the mechanical properties of Si particle reinforced ZA22 composite by Ti–B modification," *International Journal of Metalcasting*, vol. 15, no. 1, pp. 206–215, 2021. http://10.1007/s40962-020-00447-w

[21] S. Sun *et al.*, "Effects of Bi and Ce addition on tensile properties and corrosion resistance of Zn-15Al alloys by continuous casting and extrusion," *Materials Letters*, vol. 275, p. 128027, 2020. http://10.1016/j.matlet.2020.128027

[22] Z. Li, Y. He, G. Cao, J. Tang, X. Zhang, and Z. Liu, "Effects of Al contents on microstructure and properties of hot-dip Zn-Al alloy coatings on hydrogen reduced hot-rolled steel without acid pickling," *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 24, no. 10, pp. 1032–1040, 2017. http://10.1016/S1006-706X(17)30150-4

[23] J. H. Abboud and M. Kayitmazbatir, "Microstructural evolution and hardness of rapidly solidified hypereutectic Al-

Si surface layers by laser remelting," *Advances in Materials and Processing Technologies*, vol. 8, no. 4, pp. 4136–4155, 2022. http://10.1080/2374068X.2022.2037352

[24] Z. Wang et al., "Recent research progress on the passivation and selective oxidation for the 3d-transition-metal and refractory multi-principal element alloys," *npj Mater Degrad*, vol. 7, no. 1, p. 86, 2023. http://10.1038/s41529-023-00410-0

[25] Z. Liu, D. Qiu, F. Wang, J. A. Taylor, and M. Zhang, "Effect of Grain Refinement on Tensile Properties of Cast Zinc Alloys," *Metall Mater Trans A*, vol. 47, no. 2, pp. 830–841, 2016. http://10.1007/s11661-015-3229-1

[26] Z. Liu, R. Li, R. Jiang, X. Li, and M. Zhang, "Effects of Al addition on the structure and mechanical properties of Zn alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 687, pp. 885–892, 2016. http://10.1016/j.jallcom.2016.06.196

[27] Z.-Z. Shi et al., "300 MPa grade biodegradable high-strength ductile low-alloy (BHSDLA) Zn-Mn-Mg alloys: An in vitro study," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 138, pp. 233–244, 2023. http://10.1016/j.jmst.2022.08.015

[28] M. Alipour, "Effect of aging heat treatment and extrusion process on mechanical properties of Al-3Mg-2.5Cu-xEr alloy,", *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 35, no. 1, p. 1-10, 2024. http://10.22067/jmme.2023.82403.1109

[29] A. R. Abdollahi, and A. Alizadeh. "Microstructural characterization and evaluation of mechanical properties of nanostructured 2024 aluminum alloy and AA2024 based composite," *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 27, No. 1, p. 65-80, 2016. http://10.22067/ma.v27i1.25315

[30] L. Tian, Y. Guo, J. Li, F. Xia, M. Liang, and Y. Bai, "Effects of solidification cooling rate on the microstructure and mechanical properties of a cast Al-Si-Cu-Mg-Ni piston alloy," *Materials*, vol. 11, no. 7, p. 1230, 2018. http://10.3390/ma11071230

[31] Z. Yan, J. Zheng, J. Zhu, Z. Zhang, Q. Wang, and Y. Xue, "High ductility with a homogeneous microstructure of a Mg–Al–Zn alloy prepared by cyclic expansion extrusion with an asymmetrical extrusion cavity," *Metals*, vol. 10, no. 8, p. 1102, 2020. http://10.3390/met10081102

[32] H. Borkar, S. Seifeddine, and Anders. E. W. Jarfors, "In-situ EBSD study of deformation behavior of Al–Si–Cu alloys during tensile testing," *Materials & Design*, vol. 84, pp. 36–47, 2015. http://10.1016/j.matdes.2015.06.100

[33] S. Khani, M. T. Salehi, H. R. Samim, and M. R. Aboutalebi. "Study of Dynamic Precipitation during Severe Plastic Deformation of As-cast AZ91 Alloy and Its Influence on Microstructure and Mechanical Properties," *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 30, no. 2, p. 9-20, 2019. http://10.22067/ma.v30i2.57423

[34] Y. Zhai, T. Wang, M. Liu, N. Zhou, and X. Li, "Effect of Al Content on the Microstructure and Properties of Zn-Al Solder Alloys," *Metals*, vol. 14, no. 6, p. 689, 2024. http://10.3390/met14060689

[35] H. Kabir, K. Munir, C. Wen, and Y. Li, "Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives," *Bioactive Materials*, vol. 6, pp 836-879, 2021. http://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.09.013

[36] T. Huang, Z. Liu, D. Wu, and H. Yu, "Microstructure, mechanical properties, and biodegradation response of the grain-refined Zn alloys for potential medical materials," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15,

pp. 226–240, 2021. http://10.1016/j.jmrt.2021.08.024

[37] R. E. Hammam, S. A. Abdel-Gawad, M. E. Moussa, M. Shoeib, and S. El-Hadad, "Study of Microstructure and Corrosion Behavior of Cast Zn–Al–Mg Alloys," *Inter Metalcast*, vol. 17, no. 4, pp. 2794–2807, 2023. http://10.1007/s40962-022-00944-0

[38] I. Ansarian, R. Taghiabadi, S. Amini, and A. Saboori, "Enhancing the corrosion behavior of Laser Powder Bed Fusion processed CP-Ti via Ultrasonic Peening," *Materials Letters*, vol. 354, p. 135410, 2024. http://10.1016/j.matlet.2023.135410

[39] C. Linder, B. Mehta, S. Sainis, J. B. Lindén, C. Zanella, and L. Nyborg, "Corrosion resistance of additively manufactured aluminium alloys for marine applications," *npj Mater Degrad*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, 2024. http://10.1038/s41529-024-00459-5

[40] Y. Wang, S. Chen, Y. Peng, X. Zheng, D. Li, C. Nie, P. Gong, Z. Hu, M.Ma, "Effect of Porosity on the Corrosion Behavior of FeCoNiMnCr x Porous High-Entropy Alloy in 3.5 Wt.% NaCl Solution," *Metals*, vol. 15, no. 2, p. 210, 2025. https://doi.org/10.3390/met15020210

[41] M. R. Sabour, et al., "Solid-state recycling of magnesium and its alloys via plastic deformation: An overview of processing and properties," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 31, pp. 3117–3148, 2024. http://10.1016/j.jmrt.2024.07.032

[42] A. I. Alateyah, et al., "Improved corrosion behavior of AZ31 alloy through ECAP processing," *Metals*, vol. 11, no. 2, p. 363, 2021. https://doi.org/10.3390/met11020363